

Fig. 97.

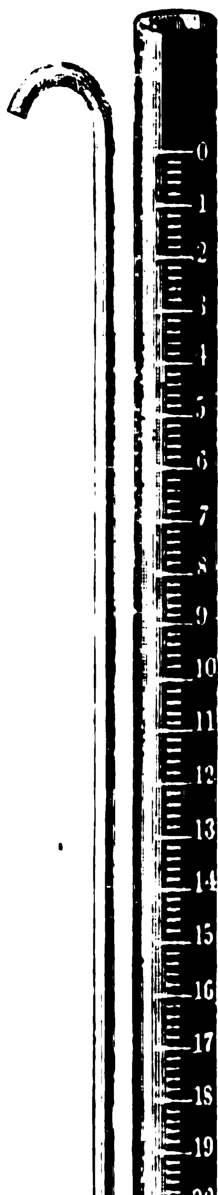


Fig. 99.















HANDWÖRTERBUCH

DER

REINEN UND ANGEWANDTEN

CHEMIE.

Begründet von

Dr. J. von Liebig, Dr. J. C. Poggendorff und Dr. Fr. Wöhler,

Professoren an den Universitäten München, Berlin und Göttingen.

Zweite Auflage,

neu bearbeitet

von mehren Gelehrten

und redigirt von

Dr. Hermann v. Fehling,

Professor der Chemie in Stuttgart.

Erster Band.

Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen.

Braunschweig,

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1857.

Vorrede zur ersten Auflage.

Die anerkannte Nützlichkeit und andererseits der gänzliche Mangel eines dem heutigen Zustande der Wissenschaft entsprechenden Wörterbuches der Chemie haben, in der Voraussetzung, dass durch die Ausarbeitung eines solchen eine fühlbare Lücke in unserer chemischen Literatur ausgefüllt werden würde, zur Entstehung des gegenwärtigen Werkes Anlass gegeben. Mit seinen veralteten Vorgängern hat es gleichen Zweck vor Augen, denjenigen nämlich: Fragen über einzelne Gegenstände der Chemie in abgesonderten Artikeln gründlich zu beantworten; in Umfang, Gehalt und Form weicht es von jenen aber ebenso ab, als der jetzige Standpunkt der Chemie den vor zwanzig Jahren überragt. Hierdurch möchte die Stellung des vorliegenden Werkes zu ähnlichen aus älterer Zeit und zu den Hand- und Lehrbüchern der Gegenwart hinreichend angedeutet sein; indess, da die Abfassung desselben unter mehr als einem Gesichtspunkte unternommen werden konnte, dürfte eine nähere Bezeichnung des von den Herausgebern erwählten Plans nicht als unpassend erscheinen.

Ihre Hauptabsicht ging dahin, durch vorliegendes Wörterbuch ein Werk zu liefern, welches nicht bloss den Chemikern von Fach zum Nachschlagen nützlich sei, sondern auch Allen, die ihres Berufes halber in der reinen und angewandten Chemie unterrichtet sein müssen, ohne, wegen Mangels an Zeit und literarischen Hülfsmitteln, vollendetes Studium von derselben machen zu können, über jeden speciellen Gegenstand ihrer Nachfrage eine vollständige und gründliche Belehrung gewähre. Aus diesem Grunde schien es nothwendig, die Gränzen des Werkes etwas weiter zu ziehen, und die Gegenstände innerhalb derselben etwas ausführlicher zu behandeln, als es sonst in Lehrbüchern zu geschehen pflegt.

Die reine oder theoretische Chemie, in ihrem ganzen Umfange, bildet demnach gleichsam den Stamm des ganzen Werkes, nicht aber

seinen alleinigen Inhalt; vielmehr erstreckt sich dieser auch auf die technische und besonders die pharmaceutische Chemie, auf die Mineralogie und auf die Physik. Wie viel von diesen verwandten Wissenschaften aufzunehmen, darüber lassen sich schwerlich ganz feste Regeln aufstellen; die Herausgeber glauben indess, die Schranken nicht überschritten zu haben, wenn sie diesen fremden Gebieten alles das entnahmen, was zu wissen für die Erlernung und Ausübung der Chemie wesentlich von Nutzen sein kann. Sie haben kein Lexikon der Pharmacie oder Technologie liefern wollen, wohl aber zur Absicht gehabt, dem Apotheker, dem technischen Chemiker und Fabrikanten Gelegenheit darzubieten, sich rationelle und gründliche Einsicht in die chemischen Operationen seines Geschäfts zu verschaffen. Sie haben ferner nicht im Sinne gehabt, eine vollständige Mineralogie in ihr Werk mit einzuflechten, wohl aber schien es ihnen nützlich und nothwendig, von allen genauer bestimmten Mineralien die Zusammensetzung und, im Allgemeinen, auch die Krystallform anzugeben, da diese Naturkörper in beiderlei Rücksicht eben so gut Gegenstände der Forschungen des Chemikers sind, als die Verbindungen, welche derselbe durch seine Kunst hervorruft. Noch weniger endlich konnte es in ihrem Plane liegen, das vorliegende Werk zugleich zu einem Wörterbuche der Physik zu machen; schon der äussere Umfang dieser Wissenschaft hätte, ausser allen übrigen Gründen, ein solches Vorhaben ganz zurückweisen müssen. Allein andererseits hielten sie es für unumgänglich, diejenigen Kenntnisse aus der Physik, welche heutigen Tages zu einer wissenschaftlichen Betreibung der Chemie wesentlich erfordert werden, mit in den Kreis ihrer Betrachtungen zu ziehen, zumal ihnen für gewöhnlich in den Lehrbüchern der Chemie nur eine oberflächliche Berücksichtigung zu Theil wird. Dahin gehören unter Anderem: die Lehre von der Absorption, dem specifischen Gewicht, gewisse Capitel aus der Elektricitäts- und Wärmelehre; ferner die Einrichtung, Theorie und Anwendung von einzelnen Instrumenten wie Aräometer, Barometer, Thermometer, Pyrometer, Heber, Luftpumpe u. s. w. Wenn es scheinen sollte, als wäre hierin für Einige zu viel, für Andere zu wenig geleistet worden, so möge man bedenken, dass es sehr schwierig, wo nicht gar unmöglich ist, die Anforderungen Aller in gleichem Grade zu befriedigen. Aehnliches gilt hier von der Anwendung der Mathematik. Im Allgemeinen haben die Herausgeber geglaubt, sich derselben enthalten zu müssen; wo aber durch einige einfache Formeln eine grössere Schärfe und Klarheit in die Begriffe zu bringen war, ist hie und da Gebrauch von denselben gemacht worden.

Neben allen diesen Gegenständen aus verwandten Wissenschaften ist jedoch der eigentlichen Chemie die erste und oberste Stelle *vorbe-*

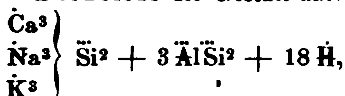
halten geblieben. Sie in ihrem gegenwärtigen Zustande, wo möglich gesondert von allen Schlacken, genau und vollständig darzustellen, war das Hauptbestreben der Herausgeber. Was die Vollständigkeit betrifft, so hat ihr indess nothwendig eine gewisse Gränze gesteckt werden müssen. Jede unbedeutende, zweifelhafte oder wohl gar schon als unrichtig bezeichnete Angabe wiederholen zu wollen, wäre gewiss eben so unzweckmässig gewesen, als in Fällen, wo die Wahrheit unwiderleglich dargethan ist, die ganze Kette der vorausgegangenen Irrthümer nochmals zu durchlaufen; es würde dadurch das Werk nicht nur ganz unverhältnissmässig angeschwollen sein, sondern auch für den Leser einen bedeutenden Theil seiner Brauchbarkeit verloren haben. Nur da, wo bei wichtigeren Gegenständen Stimmen von gleichem Gewichte im Widerspruche standen, und über ihre Behauptungen nicht durch eigene Versuche entschieden werden konnte, sind die streitigen Ansichten und Resultate neben einander aufgeführt, sonst aber immer nur die richtigeren berücksichtigt. Ueberhaupt ist dem Geschichtlichen, aus eben genannten Gründen, nur eine untergeordnete Rücksicht geschenkt, und ältere, längst widerlegte Hypothesen, wie z. B. die von dem Phlogiston oder der Salzsäure, sind an den geeigneten Stellen nur insofern kurz auseinandergesetzt, als sie noch jetzt lehrreiche Beispiele abgeben von dem Einfluss mangelhafter Erfahrungen auf unsere Vorstellungen. Dagegen war es Grundsatz, alle zuverlässigen Erfahrungen, alle wohlbegründeten Theorien, durch welche bis in die neueste Zeit hinein das Lehrgebäude der Chemie erweitert und befestigt worden ist, möglichst vollständig und ausführlich zu geben, um so das Wörterbuch zu einem Repertorium des wahrhaft Brauchbaren zu machen.

Eine ganz besondere Sorgfalt haben die Herausgeber auf die Chemie der Körper organischen Ursprungs verwandt, nicht nur, weil sie vor Allem aufs Mannigfaltigste in das Leben eingreift, sondern auch, weil sie, ungeachtet ihrer erstaunlichen Fortschritte in der neueren Zeit, dennoch nicht in allen Theilen so wohl begründet dasteht, als die sogenannte unorganische Chemie, die, wenn man die Darstellung der möglichen Verbindungen zwischen den Elementen, die Kenntniss ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften als letztes Ziel des Chemikers betrachten will, so gut wie abgeschlossen ist. Hier in der organischen Chemie haben sie es vorzugsweise sich zur Aufgabe gemacht, das Sichere und Taugliche von dem Ungewissen und Verwerflichen zu sichten, zweifelhafte Angaben thunlichst durch eigene Versuche zu prüfen und zu berichtigen, und so überall nur Zuverlässiges hinzustellen. Unläugbar ist es gegenwärtig erste Anforderung an diesen Zweig der Chemie, alle wohl charakterisirten näheren Bestandtheile der Pflanzen und Thiere, sowie die künstlichen Verbindungen, die ihnen analog sind, ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften nach genau zu

bestimmen. Alle übrigen, an sich gewiss eben so wichtigen Aufgaben, wie z. B. die vollständige und gar quantitative Ausmittelung sämmtlicher näheren Bestandtheile einer Pflanze, die Nachweisnng ihres Vorkommens in den einzelnen Theilen der Pflanze, die Verfolgung ihrer mannigfaltigen Umwandlungen in dem lebenden Organismus, müssen für jetzt gegen jene in den Hintergrund treten, weil sie beim gegenwärtigen Zustande der organischen Chemie nur höchst unvollkommen gelöst werden können. Auf jene Educte und Producte haben daher die Herausgeber ihr Augenmerk vorzugsweise gerichtet, besonders auf deren Elementar-Zusammensetzung, die zu kennen für die genaue Beurtheilung der Verwandtschaft dieser Stoffe und für die Einsicht in die oft sehr verwickelten Vorgänge, durch welche sie erzeugt und umgewandelt werden, ganz unentbehrlich ist, und die überhaupt als die wissenschaftliche Grundlage, als der exacte Theil der organischen Chemie betrachtet werden muss.

Die Zusammensetzung dieser organischen Stoffe, wie überhaupt aller übrigen Verbindungen, ist nach Atomgewichten angegeben, und auch sowohl durch empirische als, wo es nöthig war, durch theoretische Formeln ausgedrückt. In Betreff der Schreibart der chemischen Formeln haben sich die Herausgeber, zunächst durch typographische Gründe veranlasst, eine Abweichung von der durch Berzelius eingeführten Bezeichnungsweise erlaubt, die indess zu geringfügig ist, als dass daraus für den mit den Berzelius'schen Formeln Vertrauten irgend ein Missverständniss oder eine Schwierigkeit erwachsen könnte. Die Anzahl der Atome ist nämlich stets durch eine kleine rechts unter den Symbolen beigefügte Zahl angegeben. Diese Schreibart hat den Vortheil, dass man dabei, wenn man will, die Bezeichnung des Sauerstoffgehalts einer Verbindung durch Punkte über dem Symbol des positiven Elements derselben beibehalten kann. Die Herausgeber haben sich indess dieser Punkte nicht bedient, sondern auch in den Formeln für die mineralischen Körper den Sauerstoff auf analoge Weise, wie die übrigen Elemente, ausgedrückt. Dadurch ist, was die Form betrifft, eine gänzliche Uebereinstimmung dieser Formeln mit denen für die organischen Verbindungen herbeigeführt, freilich auch an Kürze etwas verloren gegangen. Um diesen geringen Nachtheil möglichst aufzuheben, sind bei so verwickelten Körpern, als die meisten Minerale darstellen, die verschiedenen Glieder der Verbindung, je nachdem man sie als mehr oder weniger nahe Bestandtheile derselben ansieht, durch Pluszeichen oder Punkte getrennt. Bei den entferntesten Bestandtheilen sind die Symbole unmittelbar neben einander gestellt. Isomorphe Bestandtheile haben dagegen ein Komma zwischen sich. Als Beispiel dieser Bezeichnungsweise kann zunächst die Formel für den Vauquelinit dienen. Nach Berzelius wird sie folgendermaassen geschrieben: $\dot{Cu}^3\ddot{Cr} + 2\dot{Pb}^3\ddot{Cr}$. Wir da-

gegen schreiben sie: $3 CuO . CrO_3 + 6 PbO . 2 CrO_3$. Die für den Chabasit, welche nach **Berzelius** die Gestalt hat:



$$\left.\begin{matrix}\dot{C}a^3\\ \dot{N}a^3\\ \dot{K}^3\end{matrix}\right\} \dddot{S}i^2 + 3\,\dddot{\bar{A}}l\dddot{S}i^2 + 18\,\dot{H},$$

wird nach unserer Schreibart:



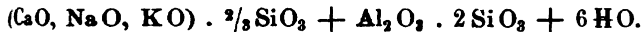
$$(3 CaO, 3 NaO, 3 KO) . 2 SiO_3 + 3 (Al_2O_3 . 2 SiO_3) + 18 HO,$$

oder:



$$3 (CaO, NaO, KO) . 2 SiO_3 + 3 Al_2O_3 . 6 SiO_3 + 18 HO,$$

oder noch kürzer:



$$(CaO, NaO, KO) . {}^2/_3 SiO_3 + Al_2O_3 . 2 SiO_3 + 6 HO.$$

Aus diesem Vergleiche wird erhellen, dass es in dieser Bezeichnung Grundsatz sei, die Zahlen hinter den Symbolen immer nur auf die denen sie zunächst angehängt sind, zu beziehen, die vor den Symbolen aber allemal bis zum nächsten Pluszeichen oder Punkte gelten zu lassen, falls sie nicht vor der Parenthese stehen, wo sie sich dann auf deren ganzen Inhalt erstrecken. Ausführlicher wird dieser Gegenstand in dem Artikel: „Formeln, chemische" erörtert werden; hier wurde seiner nur vorläufig gedacht, um bis dahin jedem Missverständnissen vorzubeugen.

Mit aq. bezeichnen die Herausgeber in der Regel das Gewicht von 1 Aeq. Wasser in der bestimmten Bedeutung, dass es als Krystallwasser in einer Verbindung enthalten ist. In zweifelhaften Fällen oder bei Darlegung von Zersetzungen, an denen die Elemente des Wassers Antheil nehmen, ist anstatt aq. die Formel HO gebraucht worden.

Um das Wörterbuch besonders auch für Diejenigen nützlich zu machen, die darin eine Anleitung zur Ausübung der Chemie suchen würden, haben die Herausgeber sich bestrebt, die praktische Seite dieser Wissenschaft wo möglich eben so sorgfältig zu behandeln, als die theoretische. Daher sind denn zur Bereitung chemischer, pharmaceutischer und technischer Präparate immer die bewährtesten und vortheilhaftesten Vorschriften gegeben, die chemischen Operationen mit allen oft nur kleinlich scheinenden, aber dennoch so äusserst nothwendigen Handgriffen auseinandergesetzt, die zweckmässigsten Geräthe und Werkzeuge genau beschrieben und, wo es nöthig war, auch durch getreue Abbildungen versinnlicht.

Dies wären im Allgemeinen die Grundsätze, von welchen die Herausgeber bei Ausarbeitung des vorliegenden Werkes geleitet wurden. In wiefern die Ausführung der Idee entspreche, überlassen sie dem Urtheile Anderer; verkennen wird man hoffentlich nicht, dass es wenigstens ihr Bestreben war, die gestellte Aufgabe möglichst vollständig zu lösen, und dabei durch einen klaren und bündigen Vortrag Jedermann verständlich zu werden.

Vorrede zur zweiten Auflage.

Die neue Auflage des Handwörterbuches soll sich zunächst auf die beiden ersten Bände des Werkes erstrecken. Da nahe zwanzig Jahre verflossen sind, seitdem ein Theil der in diesen Bänden enthaltenen Artikel bearbeitet ward, und da sich seit dieser Zeit auch einige Aenderungen in der Anordnung als nothwendig ergeben hatten, so ist begreiflich bei vielen, vielleicht bei den meisten Artikeln eine neue Bearbeitung erforderlich geworden, alle Artikel mussten natürlich durchgesehen werden. Die neue Auflage soll sich nun nach Form und Inhalt dem dritten und den folgenden Bänden der ersten Auflage anschliessen. Diejenigen Artikel, welche wenig oder gar nicht umgeändert wurden, haben neben der Chiffre des früheren Verfassers diejenige des Gelehrten, welcher die Durchsicht des Artikels besorgte; bei den ganz umgearbeiteten Artikeln steht nur die Chiffre des neuen Autors.

In den chemischen Formeln wurden für die Aequivalente von Brom, Chlor, Jod, Fluor, Wasserstoff, Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon die durchstrichenen Buchstaben Br, Cl u. s. w. wegen der Gleichförmigkeit mit der ersten Auflage beibehalten. Neben den gewöhnlichen Formeln sind meistens auch die Gerhardt'schen angeführt, da sie mehr und mehr Verbreitung und in vielen Fällen Anerkennung finden.

Bei der Verbreitung, dessen sich das Handwörterbuch zu erfreuen hat, ist es vielleicht überflüssig, noch etwas über Anordnung und Plan desselben zu sagen, jedenfalls wird eine kurze Andeutung genügen.

Bei der Ausarbeitung des Handwörterbuches hat es sich durch die Erfahrung als zweckmässig erwiesen, so viel wie es in einem „Handwörterbuch" möglich ist, das Zusammengehörende in einem oder einzelne Artikel zusammenzubringen, um nicht Nahestehendes zerreissen zu müssen, was der Uebersichtlichkeit geschadet und Wiederholungen nöthig gemacht haben würde. Nach Beschreibung des ein-

zelnen Elementes sind daher in einem besonderen Artikel die Mittel zur qualitativen und quantitativen „Bestimmung und Trennung" desselben von anderen Körpern beschrieben. Wo es nöthig ist, z. B. bei Eisen, ist in einem eigenen Artikel die „Gewinnung" besprochen. Darnach folgen in genau alphabetischer Ordnung in einzelnen Artikeln die Bromide, Chloride, Cyanide, Fluoride, Jodüre, Oxyde und Oxydhydrate, die Sulfide, die Sulfurete und die Säuren. Hierbei sind die basischen oder indifferenten Oxyde unter dieser Bezeichnung, die sauren Oxyde als — säuren (z. B. Chlorsäuren, Phosphorsäuren) aufgeführt. Aehnlich sind die basischen Schwefelverbindungen als Metallsulfurete, die indifferenten und sauren als Sulfide beschrieben.

Die einzelnen Salze und salzartigen Verbindungen sind ausführlich in der Regel bei der betreffenden Säure oder dem negativen Bestandtheile abgehandelt, so die ameisensauren Salze bei der Ameisensäure, die Kohlensulfidsalze bei Kohlensulfid, die Ferrocyanverbindungen bei Ferrocyan u. s. w. Hiervon machen die Verbindungen der Halogene und die Salze der Stickstoff haltenden Basen, der Alkaloide und ähnlicher Körper, eine Ausnahme, indem diese bei den betreffenden Basen ausführlich abgehandelt sind, so bei Aconitin, Aethylamin, Anilin, Chinin, die Aconitinsalze, die Aethylaminsalze u. s. w. Dagegen sind die Salze von Aethyloxyd, Amyloxyd und Methyloxyd bei den eigentlichen Salzen beschrieben. Bei den basischen Metalloxyden findet sich jedoch in einem besonderen Artikel, z. B. Aluminiumoxydsalze, immer auch eine kurze Charakteristik der betreffenden Salze.

Bei der Bearbeitung der Artikel aus der organischen Chemie ist es unumgänglich nöthig, die Hauptverbindung mit ihren verschiedenen Derivaten, Substitutionsproducten u. s. w. in einem oder in einigen Hauptartikeln zusammen zu fassen. Jeder wird zugeben, dass es im höchsten Grade unzweckmässig gewesen wäre, die Bromaniline, Chloraniline, Jodaniline u. s. w. vom Anilin zu trennen, und noch gar Bromanilin, Bibromanilin, Tribromanilin, ebenso die verschiedenen Chlor-, Jod- und Nitroaniline u. s. w. einzeln abzuhandeln; es ist klar, wie nachtheilig es gewesen wäre, Aethylamin, Biäthylamin, Triäthylamin u. s. w. in getrennten Artikeln zu beschreiben. Solche Producte sind stets in einem Hauptartikel abgehandelt. Ebenso hat man die Aethyl, Methyl u. s. w. enthaltenden Substitutionsproducte der organischen Basen und ähnlicher Körper bei diesen beschrieben, so das Aethyl-Chinin bei Chinin u. s. w.

Die Metalle enthaltenden organischen Radicale und deren Verbindungen sind bei den betreffenden Metallen beschrieben, so die Antimonäthyle, -methyle u. s. w. unter „Antimonradicale, organische".

In der Regel sind die Artikel unter dem gebräuchlichsten Namen aufgeführt; wo dies nicht der Fall war, ist durch Verweisung das Auffinden dennoch sicher gemacht, und sind an der nöthigen Stelle die

Gründe angegeben. Auch wo einzelne Verbindungen unter anderen Artikeln abgehandelt sind, ist durch möglichst vollständige Aufnahme der Synonyme und durch Verweisungen das Auffinden erleichtert. Nur wo es nach dem oben Gesagten ganz überflüssig erscheinen musste, sind die Aufnahmen der Synonyme unterlassen; es war vollkommen überflüssig, Fluorammonium oder flusssaures Ammoniak anzuführen, da man nach dem Angeführten den Körper nur unter Ammoniumfluorid suchen kann; welche Verschwendung an Zeit und Raum wäre es, wollte man alle Bromverbindungen, alle Bibrom-, alle Tribromverbindungen u. s. w., ebenso dann die Chlorverbindungen, die Nitroverbindungen, die Aethyl u. s. w. enthaltenden Substitutionsproducte an der ihnen in der alphabetischen Reihe der Substitutionsproducte zukommenden Stelle anführen; nach dem Gesagten kann Niemand z. B. Amyläthylanilin anderswo als unter Anilin suchen. Ein vollständiges Register wird das Aufsuchen leicht machen.

Stuttgart, im August 1856.

Die Redaction.

A.

Abäthmen s. Abtreiben, S. 49.

Abbrand (*Scoria; déchet*). Alle unedlen Metalle nehmen in der Hitze in Berührung mit der Luft Sauerstoff auf und überziehen sich mit Oxyd; sowohl beim Schmelzen der Metalle und ihrer Legirungen behufs des Gusses, wie bei sonstigem Erhitzen derselben behufs Walzens, Streckens, Schmiedens findet dies statt und verursacht den oft sehr beträchtlichen als **Abbrand** bezeichneten Verlust. *V.*

Abbrühen (*excaldare; échauder*). Das Uebergiessen oder Eintauchen organischer Stoffe in siedendes Wasser oder die Behandlung derselben mit heissen Wasserdämpfen. Es wird dies Verfahren, welches eine Coagulation des in den organischen Flüssigkeiten enthaltenen Eiweisses und dadurch ein Welkwerden bewirkt, zu sehr verschiedenen Zubereitungen benutzt. Bei Thieren pflegt es die Entfernung der Haare sehr zu erleichtern; bei Früchten gestattet es meist ein bequemeres Abziehen der Schale; bei vielen Pflanzensubstanzen erleichtert es das Auspressen des Saftes oder das Ausziehen mit Wasser (Runkelrüben), sowie das Austrocknen; vielen Pflanzenstoffen, z. B. manchen Kohlarten, wird dadurch ein eigenthümlicher scharfschmeckender Stoff entzogen, den grünen Pflanzentheilen wird die leichte Veränderlichkeit ihrer Farbe beim Trocknen genommen; gleiche Wirkung übt es auf viele Wurzeln, namentlich die Kartoffeln; das Mehl nicht gedämpfter oder abgebrühter Hülsenfrüchte lässt sich nicht mit Wasser zu einem gleichmässigen Brei verkochen, während gehörig gedämpft, getrocknet und gemahlen dies keine Schwierigkeit mehr hat, was früher das Geheimniss der berühmten Revalenta arabica bildete. Auffallend ist es, dass viele abgebrühte Substanzen bei vollständigem Austrocknen wenig von den ihnen eigenthümlichen Geruche verlieren, während sie ohne diese vorausgehende Behandlung nicht allein die Farbe sehr unangenehm verändern, sondern auch kaum Geruch behalten. Es scheinen hoch gespannte, kurze Zeit darüber strömende Dämpfe in dieser Beziehung am vortheilhaftesten zu wirken. Das Abbrühen allein ist es, was die wichtige Fabrikation der getrockneten Gemüse nach Chollet's und anderen Verfahren möglich gemacht hat, welche in neuester Zeit eine so

grosse Bedeutung für die Verproviantirung von Schiffen und Festungen nicht allein, sondern für die gesammte Kochkunst erlangt haben. *V.*

Abdampfen, **Abdunsten**, **Abrauchen** (*evaporare*; *évaporer*; *evaporate*). Die theilweise oder vollständige Verflüchtigung des Lösungsmittels aus Flüssigkeiten, welche nicht — oder nur schwierig — flüchtige Körper enthalten, liefert die letzteren in concentrirterer Lösung oder in trockenem Zustande. Es bewirkt durch Concentration häufig die Krystallisation, oder gestattet bei Zusatz von Reagentien Niederschläge zu erzeugen, die nicht völlig unlöslich sind, oder es erlaubt, die eingedickten Lösungen an der Luft ohne Veränderung aufzubewahren, während die verdünnten rasch in Gährung übergegangen sein würden.

Am häufigsten bedient man sich der Wärme, um die Verdunstung zu beschleunigen, bisweilen auch des verminderten Luftdruckes oder beider zugleich, oder man leitet trockene oder erhitzte Luft über oder durch die abzudampfende Flüssigkeit.

Die einfachste Art des Abdampfens in der Wärme ist die Erhitzung der Flüssigkeiten auf freiem Feuer in offenen flachen Pfannen, Kesseln oder Schalen aus geeignetem Material, Eisen, Kupfer, Blei, Zinn, Silber, Platin oder Porcellan. Gläserne Abdampfschalen sind wegen leichten Zerspringens auf freiem Feuer nicht zu gebrauchen. Gefässe von Fayence sind ganz unbrauchbar, da die Glasur bald Risse bekommt und der poröse Thon die Flüssigkeiten aufsaugt. Zum Abdampfen grosser Massen von Flüssigkeit, welche das Eisen nicht angreifen, eignet sich Schmiedeeisen vorzüglich, da es auch einem starken Hitzgrade widersteht, dem die Pfanne leicht ausgesetzt sein kann, wenn sich während der Arbeit oder zuletzt, wann fast alles Lösungsmittel verdampft ist, feste Krusten trockener Substanz auf dem Boden anlegen; auch rascher Temperaturwechsel schadet ihm nichts, während Gusseisen ihn nicht verträgt. Kupfer wird von vielen Flüssigkeiten nicht angegriffen, die in Eisen nicht eingekocht werden können, und es dient daher auch im Grossen, trotz seines hohen Preises, häufig z. B. zu Abdampfgefässen für Zuckerlösungen, für manche Farbenextracte u. s. w. Die Aussenseite der Pfannen wird aber durch den freien Sauerstoff im Feuerraume leicht oxydirt oder durch den Schwefelgehalt des Brennmaterials stark angegriffen; die Kessel brennen daher leicht durch. Blei leidet durch die Einwirkung von weit wenigeren Flüssigkeiten als die beiden vorhergenannten Metalle, aber sobald feste Absätze seine unmittelbare Berührung mit der Flüssigkeit hindern, steigt die Temperatur leicht so hoch, dass es schmilzt. Bei Zinn ist dieser Uebelstand so gross, dass man auf freiem Feuer zinnerne Abdampfgefässe kaum benutzen kann. Blei wird, ausser von Salpetersäure und etwas durch Essigsäure, auch durch ätzende alkalische Laugen leicht gelöst, aber Schwefelsäure löst es nicht auf, da sich sofort ein Ueberzug von schwefelsaurem Blei bildet; dasselbe findet statt, wenn geringe Mengen von Schwefelsäure oder schwefelsaurem Salz in Salzsäure oder Chlor haltigen Flüssigkeiten vorhanden sind, so dass man dieselben in Bleigefässen abdampfen kann. Für Flüssigkeiten, bei denen eine Verunreinigung mit etwas Asche und Russ keinen Nachtheil bringt, wie z. B. bei der Abdampfung von rohen Vitriollaugen zur Krystallisation, lassen sich auf folgende Weise zwei Bleipfannen leicht so benutzen, dass man nicht Gefahr läuft, sie zu schmelzen, und sehr viel an Feuerungsmaterial spart. Die eine Pfanne,

welche nur mit frischer Lauge beschickt wird, so dass man keine Ausscheidung von Krystallen befürchten darf, liegt über dem Feuer und die Flamme spült darunter her, bis sie in den Schornstein tritt. Hinter dem Feuerungsrost ist eine starke Feuerbrücke von feuerfesten Steinen erbaut und von hier an bis zu dem Schornstein bildet eine zweite Bleipfanne die untere Seite des Feuerungsraumes. Ist diese mit Flüssigkeit gefüllt, was durch Oeffnen eines Zapfens im Boden der mit bereits eingedickter Lauge gefüllten oberen Pfanne schnell geschieht, so muss die Flamme und der heisse Rauch über die Oberfläche streichen und eine rasche Verdunstung bewirken, während die sich bildenden Krystalle zu Boden sinken und der Einwirkung der Hitze entzogen sind. Gleichzeitig wird in der oberen Pfanne eine neue Menge von Lauge concentrirt.

Silberne Abdampfgefässe sind im Grossen wegen des hohen Preises des Metalls wenig anwendbar, in chemischen Laboratorien aber nothwendig, um kaustische Laugen zur Trockne bringen und den Rückstand schmelzen zu können, da diese Operation weder in einem Gefäss aus unedlem Metall noch in Platin, noch in Porcellan oder Glas ausgeführt werden kann, weil alle diese Substanzen von den kaustischen Alkalien angegriffen werden, somit nicht nur die Gefässe leiden, sondern auch die schmelzende Substanz verunreinigt wird. Saure Flüssigkeiten darf man aber nie in Silber abdampfen, ebensowenig solche, die Schwefel im nicht oxydirten Zustande enthalten, wohl aber die Lösungen der meisten neutralen Salze. Am reinlichsten und vortheilhaftesten sind Abdampfgefässe von Platin. Sie können bei allen Flüssigkeiten verwandt werden, die kein Chlor, Brom oder Jod im freien Zustande enthalten oder entwickeln. Lösungen von freiem kaustischen Alkali sollte man mindestens nicht bis zum Trockenwerden und Schmelzen darin erhitzen, und Vorsicht ist nöthig, wenn man leicht reducirbare Metalllösungen abdampft, weil das Platin sich mit vielen Metallen zu leicht schmelzbaren Legirungen vereinigt. Aus demselben Grunde muss man Platingefässe nie auf messingene Träger stellen, wenn man sie erhitzt, sondern auf Dreifüsse von Eisen oder Platin. Auch muss man starkes Berussen der Platingefässe verhindern, weil sie allmälig Kohlenstoff aufnehmen und sehr spröde werden.

Porcellanschalen gestatten die Abdampfung aller Flüssigkeiten mit Ausnahme der alkalischen und derjenigen, welche Fluor entwickeln oder Fluorwasserstoff enthalten, da durch diese Substanzen eine Auflösung der Glasur bewirkt wird. Bei sorgfältiger Behandlung vertragen die gut angefertigten, welche an allen Stellen ziemlich gleichmässig dick sind, auch das directe Feuer ohne Gefahr; man erwärme sie nur nicht zu plötzlich, verhüte, dass sie an der Aussenseite nass seien, oder dass der obere Rand bei Verminderung der Flüssigkeit eine zu hohe Temperatur annehme, und dass ein Anhängen sich ausscheidender Theile auf dem Boden stattfinde, wodurch dieser eine Zeitlang ausser directer Berührung mit der Flüssigkeit, überhitzt, und wenn der Bodensatz sich hebt oder diese Kruste reisst, bei Benetzung plötzlich abgekühlt wird, wodurch fast jedesmal ein Sprung entsteht. Aus demselben Grunde darf man, besonders wenn die eingedampfte Flüssigkeit bereits concentrirt ist und eine um so höhere Temperatur angenommen hat, nicht rasch kalte Lösung eingiessen. Am sichersten ist es, die Schale vom Feuer zu entfernen und etwas abkühlen zu lassen, ehe man nach-

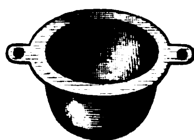
füllt, und dann in einem dünnen Strahl unter fortwährendem Wechsel des Platzes einzugiessen. Auch darf man die Flüssigkeit aus einer stark erwärmten Porcellanschale nicht sofort ausgiessen, da das Porcellan bei beträchtlicher Dicke und schlechter Wärmeleitung auf der unteren Fläche stets weit über den Siedepunkt der Flüssigkeit erhitzt ist. Giesst man letztere plötzlich aus, so erlangt die Innenseite auch nach der Entfernung vom Feuer eine sehr hohe Temperatur, und die zurückbleibenden Tropfen von Flüssigkeit verursachen durch locale Abkühlung sehr leicht das Zerspringen. Bei ganz genauen quantitativen Untersuchungen sind jedoch Porcellan- und Glasgefässe nicht anwendbar, da beide selbst von destillirtem Wasser schon merklich angegriffen werden. Aus dem Glase wird eine alkalireiche Kieselverbindung aufgelöst, daher wird es durch schwache Salzsäure weniger wie selbst durch reines Wasser angegriffen. Bei Porcellan findet dieser Unterschied nicht statt. Salmiakgehalt vermehrt die Löslichkeit beider. Alkalische Flüssigkeiten dürfen überall nicht darin abgedampft werden.

Die in den Laboratorien benutzten Abdampfgefässe besitzen meistens die Form mehr oder minder flacher Kugelabschnitte, und sind meist mit einem flachen Ausguss am Rande versehen. Diese Gestalt gestattet die leichteste Reinigung und bietet eine grosse Oberfläche für die Verdampfung. Der Ausguss sollte stets nur eine flache Ausbiegung des Randes sein, wie Fig. 1 zeigt, und nicht eng und tief eingedrückt, wie leider noch immer häufig gefunden wird, weil sich damit nie sicher ausgiessen und das Herablaufen der Flüssigkeit an der Schale vermeiden lässt.

Fig. 1.



Fig. 2.



Bei Platin- und Silberschalen lässt man am besten den Rand beim Treiben etwas stark halten und horizontal umlegen, an zwei diametral einander gegenüber stehenden Stellen aber zu zwei steifen Lappen ausdehnen, die man mit Löchern versieht (Fig. 2). Der Rand giebt der ganzen Schale Steifigkeit, wenn er auch nur 1 bis 2 Millimeter breit ist; an den Lappen lässt sie sich am bequemsten mit der sogenannten Gahn'schen Hand, einer Art hölzerner Zange, oder mit zwei gewöhnlichen Tiegelzangen oder ein Paar Haken mit Griffen, wie bei grösseren Gefässen erforderlich, vom Feuer entfernen. Das Ausgiessen über den scharfen Rand ist sehr sicher. Sehr unbequem und unreinlich beim Gebrauch ist die Verstärkung des Randes durch Umschlagen desselben über einen Draht.

In technischen Anstalten, wo dieselben Gefässe fortwährend zu denselben Zwecken dienen, Spuren zurückbleibender Substanz von der früheren Abdampfung also nicht zu fürchten sind und möglichste Ersparung von Brennmaterial Aufgabe ist, wählt man meist die Form langer flacher viereckiger Kasten, die man bald durch Zusammennieten schmiedeeiserner Platten oder durch Zusammenschrauben gusseiserner Stücke herstellt, denn grosse Pfannen in einem Stücke zu giessen, ist nicht allein für den Giesser sehr schwierig, sondern sie würden auch bei ungleicher Einwirkung des Feuers oder stellenweiser

Abkühlung bei Nachfüllung kalter Flüssigkeit unfehlbar reissen. Die kupfernen Pfannen werden bei der grossen Dehnbarkeit des Kupfers oft aus einem Stücke getrieben, Bleipfannen entweder dadurch erhalten, dass man eiserne mit Bleiplatten auslegt, oder sie werden auch nur aus Bleiplatten angefertigt, indem man die einzelnen mittelst des Wasserstoffgasgebläses mit Blei an einander löthet.

Wo Zinn Verwendung findet, pflegt man gewöhnlich Kesselform zu geben, und Silber, Platin und Porcellan erhalten stets die Form von Kugelabschnitten, letztere weil es in dieser Gestalt sich am gleichmässigsten ausdehnt, erstere weil sie so bei dem geringsten Materialverbrauch am meisten Flüssigkeit fassen, während die flache lange Pfannenform die grösste Berührung zwischen Flüssigkeit und erhitzter Fläche bietet, was am wesentlichsten zu rascher und ökonomischer Verdampfung beiträgt, sofern dies, ohne bis zum Kochen zu erhitzen, bewerkstelligt wird. Da Abdampfung im Grossen jedoch am gewöhnlichsten bei aufwallendem Sieden der Flüssigkeit vorgenommen wird, wobei die Dampfbildung zumeist am Boden der Pfanne statt hat, so ist es dann nicht nöthig, nicht einmal zu empfehlen, eine möglichst geringe Tiefe zu wählen, weil sonst zu grosse Abkühlung durch die über die Oberfläche hinstreichende Luft stattfindet, ein Theil der Dämpfe condensirt zurückfällt. So hat denn auch die Erfahrung bewiesen, dass das Auflegen eines mit hinreichend weitem Abzugsrohre versehenen Deckels auf flache Pfannen den Brennmaterialverbrauch für eine bestimmte Menge zu verdampfender Flüssigkeit nicht allein nicht vermehrt, sondern sogar vermindert, wenn rasches Sieden unterhalten wird.

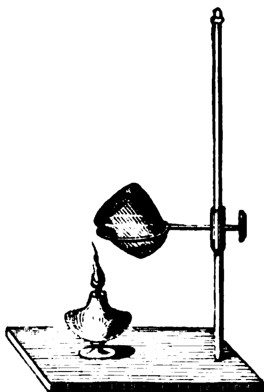
Wo die möglichen Verunreinigungen nicht schaden, ist das Abziehen der heissen Verbrennungsgase über die Pfanne hin nach dem Schornstein in ökonomischer Hinsicht sehr zu empfehlen. Man führt auch wohl mit Hülfe von Ventilatoren frische oder besser erhitzte Luft über die Oberfläche der abdampfenden Flüssigkeit, oder treibt erhitzte Luft durch dieselbe. In diesem Falle kann man sogar jede anderweite Erhitzung von aussen unterlassen und doch sehr rasch verdampfen, ohne Anbrennen der eingedickten Masse fürchten zu müssen.

Die Wände der Gefässe dürfen nicht stärker als erforderlich gewählt werden, abgesehen von nutzlosem Materialverbrauch, um die Uebertragung der Hitze des Feuers auf die Flüssigkeit möglichst zu erleichtern.

Obwohl das Abdampfen über freiem Feuer am ökonomischsten und am raschesten fördernd ist, so kann es doch bei vielen Arbeiten nicht zweckentsprechend erscheinen, theils wegen der nicht ganz zu verhindernden Verunreinigung durch die Verbrennungsproducte, theils wegen des Verspritzens von Flüssigkeit bei eintretendem Sieden, oder wegen Absatz von fester Substanz auf dem Boden, die überhitzt werden und anbrennen, oder stossweises Kochen, Umherschleudern der Flüssigkeit und Beschädigung der Abdampfgefässe veranlassen könnte, theils wegen der Form und des Materials der zu benutzenden Gefässe, wenn man z. B. in Bechergläsern eine Lösung eintrocknen will. In diesen Fällen pflegt man die Gefässe auf eine Unterlage gewöhnlich von Sand zu stellen, die nicht bis zum Siedepunkte der Flüssigkeit geheizt wird. Zur Verhütung des Einfallens von Staub bedeckt man die Schalen zweckmässig mit Löschpapier, welches man wie einen Siebboden zwischen zwei in einander steckbare Ringe von dünnem Holz eingespannt

hat. Diese müssen etwas weiter als der obere Rand der Abdampfschale sein. Sie erhalten das Papier auf der Schale gespannt und verhindern das Einsinken desselben in die Flüssigkeit, wenn es durch die Dämpfe nass wird. Der im Sandbad verwendete Sand sollte stets durch Waschen vom Staube befreit, von gleichmässigem Korn und vollkommen trocken sein (s. Art. Bad). Erhöht man die Temperatur, wenn die Auflösungen concentrirt geworden, über den Siedepunkt des Lösungsmittels, so muss man fleissig umrühren, damit die innere Oberfläche des Abdampfgefässes stets mit neuer Flüssigkeit in Berührung komme und nicht überhitzt werden könne, weil sonst, wie auf freiem Feuer, Anbrennen oder Spritzen und Zerspringen namentlich von Glasgefässen eintreten würde. Auf dem Sandbade lassen auch Glaskolben sich sehr gut zum Abdampfen, wenn auch nicht zum Eintrocknen, benutzen. Man wählt solche mit weitem, nicht zu langem Halse, füllt sie nur halb mit Flüssigkeit und neigt den Hals so viel als thunlich. Man ist völlig gegen Verspritzung und Verunreinigung von aussen her geschützt. Schwer verdampfbare Flüssigkeiten, in denen ein schweres Pulver sich zu Boden senkt, können ohne Verlust durch Spritzen weder auf dem Sandbade noch ohne besondere Vorsicht auf freiem Feuer abgedampft werden. Letztere besteht darin, dass man einen etwas hohen Platintiegel geneigt auf den Dreifuss so über eine Lampe stellt, dass diese auf die Seitenwand des Tiegels über dem am Boden sitzenden Niederschlage wirkt. Man muss nur darauf achten, dass, wenn die Verdampfung der Flüssigkeit weiter fortschreitet und die Flamme nun fast nur den Rand der Flüssigkeit im Tiegel erhitzen würde, hier keine Salzausscheidung entstehe, die vollständig eintrocknen und leicht wegspringen würde. Um dies zu vermeiden, richtet man dann die Flamme nur noch gegen den oberen Rand des Tiegels, Fig. 3, weit über dem Spiegel der Flüssigkeit, wo diese dann nur noch durch die von den oberen Gefässwänden ausgehende Hitze verdunstet. Auf gleiche Weise kann man auch Flüssigkeiten ohne allen Verlust verdunsten, welche Substanzen gelöst enthalten, die grosse Neigung besitzen zu effloresciren und die sich bei Erhitzung der Schale von unten an den Seiten hinauf und über den Rand wegziehen. Sind aber die oberen Seitenwände des Abdampfgefässes heisser als die Flüssigkeit, so trocknet die Salzmasse hier zuerst ganz aus und versperrt der nachkommenden den Weg, um weiter zu kriechen. Solche Flüssigkeiten sind häufig zu verdampfen und bieten stets viel Schwierigkeit. Hat man aber eine Localität, wo die Erhitzung von oben stattfinden kann und die sich in den meisten Laboratorien leicht gewinnen lässt, wenn man einen kleinen Trockenschrank so herrichtet, dass seine obere Wand aus einer Eisenplatte gebildet wird, über welche ein Feuer, z. B. das des Sandbades, hinstreicht, so braucht man nur für die Reinheit der Platte Sorge zu tragen, damit nichts davon herabfallen kann, sonst sich aber um die Abdampfung gar nicht zu kümmern.

Fig. 3.

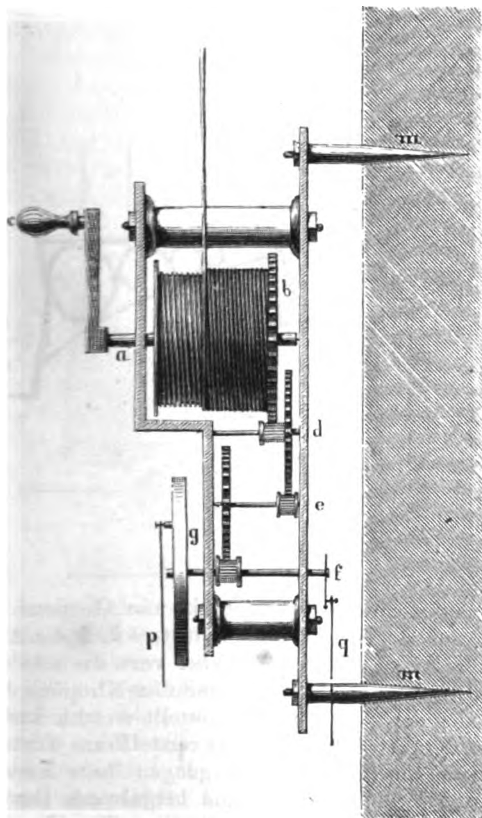


Gegen Anbrennen und Umherspritzen ist man am besten geschützt,

wenn die Abdampfung auf dem Wasserbade oder Dampfbade vorgenommen wird. Zu diesem Zwecke stellt man die Abdampfschale auf ein zweites gleichweites, tieferes, mit Wasser gefülltes Gefäss, und erhitzt dieses auf directem Feuer oder leitet in den Zwischenraum zwischen beiden Gefässen Dampf (s. Art. Bad und Beindorf'scher Apparat), bisweilen vermehrt man bei fabrikmässigem Betriebe auch noch die Heizfläche dadurch, dass man in die Abdampfschale eine schneckenförmig zusammengewundene Röhre legt, durch welche man ebenfalls Dampf leitet, der eine Spannung von mehreren Atmosphären besitzen und dadurch eine raschere und stärkere Erhitzung bewirken kann; will man auch zwischen Mantel und Abdampfgefäss gespannten Dampf einleiten, so muss letzteres natürlich völlig luftdicht auf den Rand des Mantels befestigt sein. In diesem Falle kann man keine zinnerne Abdampfkessel benutzen, da sie bei der nöthigen Temperatur zu weich sind und von dem Drucke des Dampfes, selbst wenn ihre Wandungen mehr als einen halben Zoll stark sind, nach oben umgestülpt werden können.

Da die Temperatur der abzudampfenden Flüssigkeit bei Anwendung von Wasser oder Dampfbädern ohne gespannten Dampf nie ganz 100° C. erreichen kann, viele Flüssigkeiten dabei leicht eine Haut von ausgeschiedener fester Substanz bilden, die der Verdampfung ausserordentlich hinderlich ist, so ist man oft genöthigt, fortwährend zu rühren. Besonders wenn man grosse Massen zu verdampfen hat, ist dies eine sehr unangenehme Aufgabe. Man hat deshalb schon lange hier und da mechanische Rührapparate namentlich bei Extractabdampfungen angewandt. In neuerer Zeit hat Mohr einen solchen Apparat angegeben, der sehr zweckmässig ist und Alles leistet, was man davon erwarten kann, ohne sehr kostspielig zu sein. Er befördert die Abdampfung sehr, was bei dem Eindicken der Lösungen organischer Stoffe oft von der grössten Wichtigkeit ist, da ihre Eigenschaften durch lange Einwirkung der Hitze verändert werden. Fig. 4 zeigt das Triebwerk dieses Apparates in $^1/_4$ natürlicher Grösse. Auf der eisernen Axe *a* sitzt ein massiver

Fig. 4.



Cylinder von hartem Holz, auf dem 23 bis 24 Schraubenumgänge eingeschnitten sind, welche das regelmässige Aufwickeln der das Triebgewicht tragenden, an der Decke über zwei Rollen laufenden Saite sichern, wenn man den Cylinder durch die Kurbel *c* dreht. Die Saite hat eine Dicke von 2 bis 3 Millimeter und trägt ein Gewicht von circa 40 Pfund, über dessen in sein oberes Ende eingelassene Rolle die Saite geschlagen und wieder bis zu der Decke geführt ist (Fig. 5).

Das Rad *b* sitzt lose auf der Welle *a*, so dass beim Aufziehen des Gewichtes der Cylinder allein gedreht wird, das Räderwerk aber stillsteht. Sobald das Gewicht den

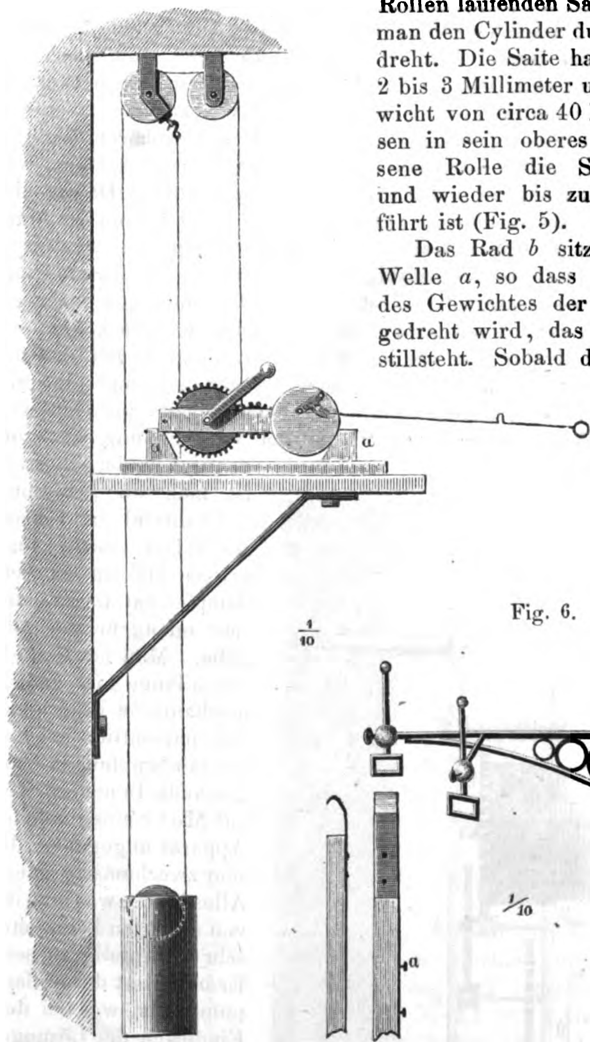


Fig. 5.

Fig. 6.

Cylinder in entgegengesetzter Richtung dreht, greift ein Gesperre in das Rad *b* und verbindet es mit der Walze. Man sieht, wie *b* die Axe *d* und diese *e*, letztere aber die Axe *f* dreht, auf welcher vorn die schwere gusseiserne, als Schwungrad wirkende Scheibe sitzt mit dem Knopfe *g*, der beliebig näher der Axe oder der Peripherie festgestellt werden kann; auf der hinteren Seite trägt die Axe *f* eine ebenfalls verstellbare Kurbel. Die Axe *f* läuft am schnellsten um. Die Kreisbewegungen ihrer Kurbel werden durch die Stosslatten *p* und *q* in hin- und hergehende Bewegungen verwandelt und auf die an dem Gestell Fig. 6 senkrecht

über den Schalen, worin gerührt werden soll, aufgehängten Rührlatten übertragen. An das untere Ende derselben wird ein Spatel befestigt, das obere aber mit einem Blechstreifen, wie in Fig. 6 gebogen, versehen, der sich leicht in die kleinen höher und niedriger stellbaren Rahmen einhängen und darin schaukeln lässt. Die Grösse der Bewegung der Spatel hängt natürlich von der Entfernung der Angriffspunkte der Stosslatten von der Axe *f* und von dem Ende der Rührlatten ab und lässt sich leicht durch passende Veränderung regeln. Nach der Eintheilung der unter Mohr's Anleitung gefertigten Apparate macht die Kurbelwelle 518 Umgänge oder die Rührlatte 518 hin- und hergehende Bewegungen während einer Umdrehung der Walze, mithin bei vollständigem Ablauf der 23mal umgeschlungenen Saite 11814 Hin- undherbewegungen. Wenn 60 solcher Bewegungen in einer Minute stattfinden (ihre Schnelligkeit lässt sich durch mehr oder minder tiefes Eintauchen des Spatels in die Flüssigkeit leicht annähernd regeln), so braucht die Maschine kaum alle drei Stunden aufgezogen zu werden. Um von ihrem Ablauf unterrichtet zu sein, hat Mohr beistehendes Lärmsignal, Fig. 7, construirt. Sein Spiel ist selbstverständlich; das bis zur Erde ablaufende Treibgewicht setzt auf das Brettchen *b* auf, wodurch *c* unter *d* weggezogen und die Klingel durch freies Schwingen der Feder zum Tönen gebracht wird. Sobald beim Aufziehen des Apparates *b* frei wird, fällt das schwere Gegengewicht *m* zurück, zieht *c* unter *d* weg und der Apparat ist von selbst zu neuer Wirksamkeit bereit.

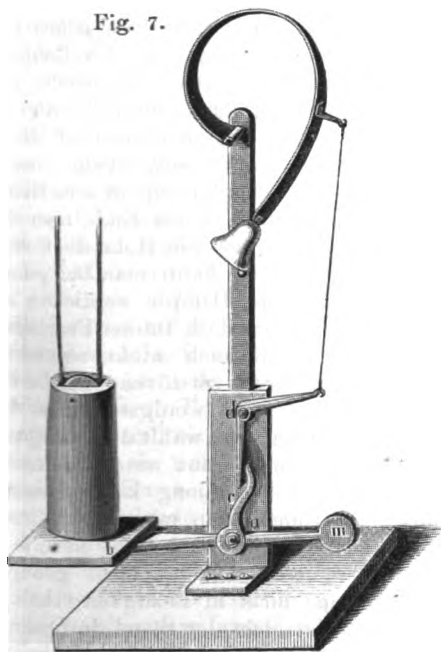


Fig. 7.

In einer mässigen Schale kann bei gutem Rühren auf einem Dampfbade circa 1 Pfund Wasser in der Stunde verdampft werden.

Die Verdampfung von Lösungen an freier Luft geht gewöhnlich zu langsam vor sich und gestattet kaum Schutz gegen einfallenden Staub. Die Wahl möglichst flacher Gefässe und ihre Aufstellung an warmen, möglichst raschem Luftwechsel ausgesetzten Orten ist nothwendige Bedingung der Beschleunigung. In einem begrenzten Raume kann nur dann Verdampfung fortdauernd stattfinden, wenn die Dämpfe, wie sie sich bilden, auch entfernt werden. Zu diesem Zwecke stellt man auf eine mattgeschliffene Glasplatte eine flache Schale, in die man je nach Umständen Schwefelsäure, Chlorcalcium, gebrannten ungelöschten Kalk, Kalihydrat giebt, und setzt auf einen Dreifuss, der auf den Rändern der unteren Schale ruht, ein flaches

Gefäss mit der abzudampfenden Flüssigkeit. Das Ganze überdeckt man mit einer Glasglocke, welche luftdicht auf der Platte aufsteht. Bestreichen der Ränder der Galsglocke mit Talg sichert den luftdichten Abschluss. Für kleine Mengen kann man ein Glas mit sehr weitem Halse und abgeschliffenem Rande oder mit aufgeschliffenen übergreifenden Deckeln benutzen, auf den Boden die Wasser anziehende Substanz bringen, nachdem man einen Ring von Glas hinein gestellt hat, den man von beliebiger Grösse durch Absprengen des Bodens und des Halses von Medicingläsern leicht nach Bedürfniss anfertigen kann, darauf den Tiegel oder das Uhrglas mit der Flüssigkeit setzen und den Deckel luftdicht auflegen. Solche Apparate werden Exsiccatoren genannt. Die Wirkung des zuletzt beschriebenen Apparates kann man durch vorsichtiges Erwärmen im Wasserbade oder auf einer schwach geheizten Sandcapelle, wo man ihn zweckmässig ganz mit einer Blechhaube bedeckt, damit die Erwärmung von allen Seiten möglichst vollständig stattfinde, beschleunigen. Der zuerst beschriebene Apparat lässt sich leicht zum Gebrauch unter Mitwirkung der Luftpumpe herrichten, sei es, um schnellere Verdampfung zu bewirken oder die zu verdampfende Substanz vor der Einwirkung der Luft zu bewahren, indem man entweder eine tubulirte Glocke wählt, in die Oeffnung derselben einen Hahn kittet und diesen durch eine passende Röhre mit der Luftpumpe verbindet, oder statt der einfach mattgeschliffenen Glasscheibe einen Luftpumpenteller anwendet. Bei leicht verdampfenden Flüssigkeiten. darf man die Luft nur allmälig verdünnen, weil sich sonst oft die von denselben absorbirte Luft und Dämpfe so schnell entwickeln, dass sie überschäumen. Bringt man die abzudampfende Lösung in eine Retorte, verbindet mit dieser eine Kühlröhre, an deren unteres Ende man einen tubulirten Kolben luftdicht angelegt hat, und lässt ein Rohr die Communication mit der Luftpumpe bewerkstelligen, so kann man bei gelinder Wärme sehr rasch abdampfen. Die meisten Dämpfe verdichten sich zwar durch die Kühlvorrichtung, es wird aber doch immer Feuchtigkeit in die Luftpumpe gelangen, und wenn sie auch nicht von solcher chemischen Beschaffenheit ist, dass sie direct zerstörend auf die Bestandtheile der Pumpe wirkt, so wird sie doch wenigstens nach dem Versuch vollständig entfernt werden müssen; man wählt daher am besten nur eine einfache Handluftpumpe, die leicht ganz auseinanderzunehmen ist. Damit auch bei ungenügender Abkühlung keine Spannung in dem Apparate entstehen könne, verbinde man mit der Luftpumpe eine mehr als 30 Zoll herabreichende Glasröhre und lasse diese in ein Glas mit Quecksilber tauchen. Werden die Dämpfe nicht genügend condensirt, während man die Luftpumpe nicht in Thätigkeit erhält, so können sie hier entweichen, und überdies giebt der Stand des Quecksilbers stets den besten Anhalt über die Wirksamkeit des Apparates. Auf demselben Principe beruhen die von den Zuckersiedern jetzt allgemein benutzten Apparate.

Statt die Luft durch die Luftpumpe zu entfernen, kann man sie durch heisse Wasserdämpfe verdrängen, wenn man diese in den Tubulus einer Retorte einleitet und aus dem Tubulus des vorgelegten möglichst grossen Recipienten entweichen lässt. Wenn man die Luft verdrängt glaubt, schliesst man das Dampfzuleitungsrohr und die Verbindung mit der Luft ab und kühlt die Vorlage gut ab. Auch bei diesem Apparate giebt eine dem oben beschriebenen Manometer gleiche Ein-

richtung Sicherheit gegen Unfälle. Kommt es weniger darauf an, bei niedriger Temperatur abzudampfen, als die Einwirkung der Luft ganz aufzuheben, so leitet man Kohlensäure oder Wasserstoffgas in einem langsamen gleichmässigen Strome durch den Tubulus der Retorte ein und lässt diese Gase durch eine auf dem vorgelegten Kolben befestigte, mit ihrem anderen Ende unter Wasser tauchende umgekehrt ∩-förmige Röhre entweichen. *V.*

Abdampföfen s. Oefen.

Abgiessen (*Decantatio*; *décantation*; *decantation*). Die Trennung der überstehenden Flüssigkeit von einem am Boden des Gefässes abgesetzten Körper. Nur unter gewissen Verhältnissen und mit einiger Uebung lässt sich diese in der praktischen Chemie sehr häufig auszuführende Operation gut bewerkstelligen. Die geeignetsten Gläser dazu sind die sogenannten Bechergläser mit auswärts-, aber nicht übergebogenem, abgeschmolzenem, nicht abgeschliffenem Rande, senkrechten oder noch besser ganz wenig nach unten sich erweiternden Wänden, welche ohne Verdickung in den ziemlich flachen, höchstens in der Mitte ein wenig eingestauchten Boden übergehen. Ist der Rand zu breit oder zu stark übergebogen, so lässt sich nicht langsam und sicher abgiessen; ist er matt geschliffen, so bleibt von feinen Niederschlägen leicht etwas sitzen, was sich nicht abspülen lässt; sind die Wände nach unten verengt, so setzt sich ein Theil des Niederschlages auf diese ab und wird, so wie man das Glas neigt, sogleich von der Flüssigkeit mit fortgeführt. Die Wände und der Boden müssen überall gleich stark sein, damit man die Gläser ohne Gefahr des Zerspringens auf dem Sandbade erhitzen kann, weil in vielen Fällen ein vollständiges Absetzen nur dadurch erzielt werden kann.

Vor Allem ist ein Anfüllen der Gläser auf mehr als $^2/_3$ bis $^3/_4$ ihrer Höhe zu vermeiden, weil sonst beim Neigen der abfliessende Strahl einen spitzen Winkel mit der Aussenseite des Glases bildet und leicht an derselben herabfliesst oder mindestens der letzte Tropfen sich daran herabzieht. Bei sehr vielen Flüssigkeiten kann man diesem Uebelstande durch Bestreichen des Randes mit etwas Talg sehr entgegenwirken, sind sie aber so heiss, dass der Talg dünnflüssig wird, oder enthalten sie viel ätzendes Alkali oder auch Aether, so nützt der Talg nichts. Durch Anhalten eines benetzten Glasstabes an die Abflussstelle des Randes in nicht ganz senkrechter Richtung kann man den Flüssigkeitsstrahl in weniger spitzem Winkel gegen die Aussenfläche des Glases an dem Stabe herabrinnen lassen und ihn bis nahe an die Oberfläche der Flüssigkeit oder die Wand in dem Gefässe führen, in welches man ausgiesst, wodurch alles Umherspritzen sicher vermieden wird. Den Rand des Gefässes auf den des zweiten aufzusetzen ist gefährlich, weil dabei sehr leicht Flüssigkeit an der Aussenseite des empfangenden Glases herabläuft.

Wenn bei analytischen Untersuchungen, auch nur bei sehr schweren und nicht zu fein vertheilten Niederschlägen, das einfache Abgiessen der hellen Flüssigkeit statthaft erscheinen kann und man keine Sicherheit hat, dass nicht feine Theilchen mit herausgespült werden, so ist doch fast immer anzurathen, die helle Flüssigkeit so viel thunlich zuerst auf das Filtrum unter den oben erwähnten Vorsichtsmaassregeln zu bringen, den in dem Glase zurückgebliebenen Niederschlag ein- oder

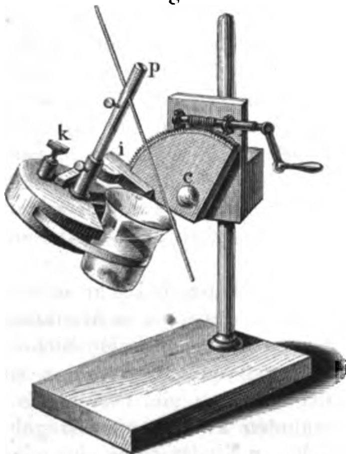
einigemal wo statthaft mit heisser Abwaschflüssigkeit zu überschütten, diese wieder abzugiessen und erst zuletzt den Niederschlag auf das Filtrum zu spülen. Man wird dadurch einmal viel Zeit und zweitens, bei nur einigermaassen reichlichem Niederschlag, viel Aussüsseflüssigkeit ersparen.

Einige Niederschläge jedoch können durch eine besondere Methode des Abgiessens ohne Filtrum in Gefässen gesammelt werden, in denen sie getrocknet und gewogen werden können, z. B. Chlorsilber, Gold in metallischem Zustande. Lässt man die Ausscheidung so schwerer und nicht fein vertheilter Körper in birnförmigen Kolben von beistehender Form (Fig. 8) stattfinden, so kann man die Flüssigkeit durch langsames Neigen des Halses abgiessen und durch öfteres Aufgiessen von Waschwasser den Niederschlag vollkommen aussüssen. Dann füllt man den Kolben vollständig mit Wasser an, stülpt einen kleinen Tiegel über die Oeffnung, dreht rasch um und lässt den Niederschlag sich im Tiegel sammeln. Geht dies nicht schnell genug, so klemmt man den Kolben der Art in einen Halter, dass sein nun nach unten gekehrter Rand einige Linien in den Tiegel hineinreicht, wo er von dem auslaufenden Wasser abgeschlossen wird. Sollte man auf der Innenseite des Kolbens noch einzelne kleine Partikelchen des Niederschlages bemerken, so werden auch diese bei leichtem Anstossen sich in den Tiegel senken. Indem man nach vollständigem Absetzen den Tiegel mit der einen, den Kolben mit der anderen Hand ergreift und letzteren so viel hebt, dass einige Luftblasen hineintreten können, lässt man den Tiegel bis zum Rande mit Wasser volllaufen und schiebt mit raschem Zuge den Kolben zur Seite. Es wird diese Entfernung des Kolbens ohne Aufrühren des Niederschlages im Tiegel leicht gelingen. Darauf giesst man die Flüssigkeit aus dem Tiegel durch allmäliges Neigen, so vollständig als es gehen will, ab und trocknet und wägt den Niederschlag.

Fig. 8.

Von glasirten Porcellantiegeln heben sich die getrockneten oder geglühten Niederschläge besser ab als von Platintiegeln. Für Goldpulver, welches geglüht werden kann, ohne zu schmelzen, und sich dabei doch so stark zusammenzieht, dass es aneinanderhaftend aus dem Tiegel gehoben werden kann, wendet man kleine Tiegel von nur verglühtem Porcellan an. Sie saugen die rückbleibende Flüssigkeit leicht auf und man hat beim Trocknen und Glühen weder ein Spritzen noch Anhaften zu fürchten; für Chlorsilber sind sie aber unanwendbar, weil dieses sich schmelzend hineinziehen würde.

Fig. 9.



Wenn man die Flüssigkeit aus einem Becherglase auf einen Trichter abgiesst, ist man gewöhnlich genöthigt, öfter abzusetzen. Dabei wird der Niederschlag jedesmal aufgerührt, wenn man das Glas wieder hinstellt. Beistehende Fig. 9 zeigt den von Nordenskiöld zur Ver-

meidung dieses Uebelstandes construirten Apparat. An einer dicken Scheibe von Holz, aus der ein Dreieck ausgeschnitten, wird das Becherglas vermittelst einer an dem einen Ende angenagelten, mit dem anderen Ende an dem Zapfen *k* befestigten Schnur festgestellt. Der Zapfen *k* ist mit starker Reibung in der Scheibe drehbar, die Schnur kann daher um jedes Glas scharf angezogen werden. Die Scheibe trägt ferner einen Halter *p* für den Glasstab. Sie ist an den Viertelkreisbogen, welcher auf seiner Aussenseite mit Zähnen versehen ist und sich um die Axe *c* dreht, mit Hülfe des Stückes *i* verbunden. Durch Umdrehung der Schraube ohne Ende kann das Glas beliebig geneigt werden. Die Benutzung und die übrigen Theile des Apparates sind selbstverständlich. *V.*

Abichit syn. mit Strahlerz.

Abies. Sacc hat die Asche des Holzes von *Abies pectinata* untersucht. Die Bäume waren von mittlerer Grösse auf Kalkboden gewachsen und im Herbst gefällt. Im Februar des folgenden Jahres enthielt das Holz im Mittel 38 Proc. Wasser und 0,554 Proc. einer grauweissen Asche. Ward das Holz zuerst mit Salzsäure, welche mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt war, digerirt, so blieben beim Einäschern nur 0,07 blendendweisser Asche zurück. 100 Thle. der grauweissen Asche enthielten:

Kieselsäure	10,87
Schwefelsäure	1,28
Phosphorsäure	3,55
Chlor	0,12
Eisenoxyd	2,60
Manganoxydul	2,65
Magnesia	3,99
Kalk	58,66
Kali	2,31
Natron	13,97
	100,00

Fe.

Abietin. Caillot bezeichnet mit diesem Namen eine krystallinische Substanz, welche aus der harzigen Masse, die bei der Destillation des Strassburger und Canadischen Terpentins mit Wasser zurückbleibt, durch absoluten Alkohol ausgezogen wird, und sich bei freiwilliger Verdunstung des Alkohols in Krystallen von der Form verlängerter, rectangulärer Pyramiden absetzt. Mit dem Abietin zieht der Alkohol noch ein saures Harz aus, welches Caillot Abietinsäure nennt. Wird die alkoholische Lösung zur Trockne verdunstet, die zurückbleibende Harzmasse mit der doppelten Gewichtsmenge einer Lösung von kohlensaurem Kali gekocht, darauf die alkalische Lauge abgegossen und der Rückstand, welcher aus einem Gemenge von Abietin und abietinsaurem Kali besteht, mit der 30fachen Gewichtsmenge Wasser übergossen, so scheidet sich jenes krystallinisch ab, während das abietinsaure Kali in Wasser aufgelöst bleibt.

Das Abietin ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, besonders in kochendem, ferner in Aether, Steinöl und concentrirter Essigsäure; es scheidet sich beim Verdunsten dieser Lösungsmittel krystallinisch aus. Es schmilzt in der Wärme zu einem

farblosen klaren Liquidum von der Consistenz eines fetten Oeles und erstarrt beim Erkalten zu einer weissen undurchsichtigen krystallinischen Masse. — Kalilauge ist ohne Einwirkung darauf. (*H. K.*) *Fe.*

Abietinsäure nennt Caillot [1]) die von ihm aus dem Strassburger und Canadischen Terpentin dargestellte Harzsäure (s. Abietin); sie wird durch Behandlung der genannten Balsame mit Alkohol und kohlensaurem Kali nach dem unter Abietin angegebenen Verfahren in Verbindung mit Kali erhalten und daraus durch Säuren abgeschieden; durch Behandlung mit heisser Ammoniakflüssigkeit wird sie gereinigt. Das Harz ist leicht löslich in Alkohol in Aether, sowie in flüchtigen Oelen, die Lösungen sind sauer; beim Verdampfen krystallisirt das Harz; es wird bei 55° C. weich und durchscheinend, und bildet mit den Basen Salze, welche sich wie die Salze der übrigen Harzsäuren verhalten.

Das Barytsalz soll auf 76,6 Thle. (= 1 Aeq.) Baryt 191 Thle. Harzsäure enthalten. Eine genauere Untersuchung muss entscheiden, ob die Abietinsäure vielleicht identisch ist mit der Sylvinsäure oder Pimarsäure, deren Aequivalentengewicht freilich 293 ist; es ist aber sehr möglich, dass der untersuchte abietinsaure Baryt nicht ganz rein war. *Fe.*

Abklären, oder Klären des Biers mittelst Hausenblase oder Leimlösung, s. Art. Bier.

Abknistern (*Decrepitatio; décrépitation*). Manche Salze enthalten, besonders wenn sie sich in grösseren Krystallen ausgebildet haben, einen Theil der Mutterlauge mechanisch eingeschlossen. Werden solche Krystalle rasch erhitzt, so zerspringen sie, indem das eingeschlossene Wasser sich in Dampf verwandelt, unter eigenthümlichem Geknister oder Geprassel, und werden in Splittern umhergeworfen; daher wird diese Erscheinung als Verknistern (Decrepitiren), das eingeschlossene Wasser als Verknisterungswaser (Decrepitationswasser) bezeichnet, und das Erhitzen als das Abknistern. Krystalle von Kochsalz, Salpeter, essigsaures Kupferoxyd und andere Salze enthalten solches Verknisterungswasser, dessen Menge nach dem Volumen der Krystalle veränderlich ist. Da bei den Verknistern solcher Salze immer ein Theil derselben mit grosser Heftigkeit umhergeschleudert wird, so findet fast unvermeidlich ein Verlust statt; wenn man daher werthvollere Körper, z. B. goldhaltende Legirungen, unter Zusatz von Kochsalz, Salpeter oder anderen Verknisterungswasser enthaltenden Salzen schmelzen will, so knistert man diese Salze zuerst für sich ab. — Es ist schwierig, solche Salze, z. B. bei Analysen, ohne Verlust zu trocknen; dieses gelingt vollständig, wenn man sie zerreibt und dann bei 100° C. trocknet, nur müssen sie sehr fein zerrieben werden. Falls die Salze neben dem Verknisterungswasser auch bei 100° C. entweichendes Krystallwasser enthalten, so geht dieses beim Trocknen natürlich auch fort.

Mineralien mit blätterigem oder spathigem Gefüge zeigen beim Erhitzen oft ein Verknistern, in Folge des Zerspringens durch ungleiche Ausdehnung der Theile beim Erwärmen; seltener wird diese Erschei-

[1]) Journ. de pharm. Juill. 1830, p. 486. — Trommsdorff N. Journ. der Pharm. 1831, Bd. XXIII, [2.] S. 168.

nung hier durch Ausdehnung eingeschlossener Luft verursacht. Metallische Mineralien decrepitiren in der Hitze häufig.

Manches Steinsalz knistert auch beim Auflösen in Wasser in Folge eingeschlossenen comprimirten Gases (s. Knistersalz, erste Aufl. Bd. IV, S. 380). (*P.*) *Fe.*

Abkochen, Absieden (*Decoctio; décoction*), nennt man das Kochen fester, besonders vegetabilischer Substanzen mit Wasser, um die darin enthaltenen löslichen, nicht flüchtigen Bestandtheile auszuziehen. Die Bereitung der Absude oder Decocte ist eine der gewöhnlichsten pharmaceutischen Arbeiten. Sie geschieht entweder ganz einfach über Kohlenfeuer oder auf der Spirituslampe in offenen zinnernen oder verzinnten, auch wohl porcellanenen Pfannen, wobei man das aufgegossene Wasser bis zu einem gewissen Grade verdunsten lässt, oder mittelst Dampf. Entweder leitet man den Dampf aus einem Dampfkessel, durch Röhren, die mit Hähnen versehen sind, in die metallenen oder porcellanenen Decoctbüchsen, welche die auszukochende Substanz nebst einer gewissen Menge Wasser enthalten, das durch den zuströmenden Dampf bald ins Sieden geräth, oder man bedient sich eines besonderen Kessels, in welchem Wasser beständig im Sieden erhalten wird und dessen Deckplatte mit mehreren runden Löchern versehen ist, in die man die Decoctbüchsen einsenkt. Letztere müssen genau in jene Löcher einpassen und mit gut schliessenden Deckeln versehen sein. Mittelst hölzerner Griffe hebt man sie heraus, wenn die darin befindliche Substanz mit dem Wasser lange genug der Hitze des Dampfes ausgesetzt gewesen. Eine Verdunstung findet bei dieser Art der Decoctbereitung kaum statt, wenn die Büchsendeckel gut gearbeitet sind; es ist eigentlich eine Digestion unter etwas erhöhtem Dampfdrucke. Man braucht daher auch weniger Wasser aufzugiessen, um eine gewisse vorgeschriebene Menge von Flüssigkeit zu erhalten. *Wp.*

Abkühlen (*Refrigeratio*; *réfrigération*). Das Abkühlen findet statt durch Ausstrahlung oder durch Entziehung von Wärme mittelst eines kälteren Körpers (Luft, Wasser), oder durch Verdampfung eines Theils der Flüssigkeit (Alkarazzas. Ventilatoren. Kühlschiffe bei Bierbrauern). Besondere Kühlvorrichtungen kommen hauptsächlich bei Destillationsapparaten (s. Destillation) in Anwendung. *Fe.*

Abliegen nennt man die Veränderung, welche die unreinen Erze erleiden, indem sie längere Zeit der Luft ausgesetzt bleiben, wodurch sich die Gangart zum Theil von den Erznieren trennt; diese zum Theil noch verwittern. *Fe.*

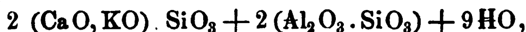
Ablöschen (*éteindre*). So nennt man speciell das Eintauchen glühenden Metalls in kaltes Wasser. Das Ablöschen hat zum Theil den Zweck, durch den plötzlichen Temperaturwechsel das Abspringen des Glühspans (des die Oberfläche bedeckenden Metalloxyds) zu veranlassen; beim Stahl bewirkt es das Härten desselben (s. Eisen); Zinn-Kupferlegirungen (Glockenspeise) werden durch das rasche Abkühlen weich und hämmerbar (D'Arcet). (*P.*) *Fe.*

Abpälen s. Gerberei.

Abpochen des Kupfers s. Kupfer.

Abrauchen s. Abdampfen.

Abrazit (Abracit, Gismondin). Einige Forscher, namentlich Brooke, bezweifelten längere Zeit, dass dies zu den Zeolithen gehörige Mineral eine selbstständige Species bilde; sie betrachteten es als eine Art von Phillippsit, Kalk-Harmotom (s. Harmotom). Marignac's Analyse, sowie Kenngott's nähere krystallographische Untersuchung desselben scheinen jedoch dieser Ansicht zu widersprechen. Jene Analyse ergab eine Zusammensetzung von 35,88 Kieselsäure, 27,23 Thonerde, 13,12 Kalk, 2,85 Kali und 21,10 Wasser (100,18), entsprechend der Formel



$$2\,(CaO, KO)\,.\,SiO_3 + 2\,(Al_2O_3\,.\,SiO_3) + 9\,HO,$$

also wesentlich abweichend von der des Phillippsit. Die Krystallform des Abracits ist nach dem oben genannten Beobachter eine tetragonale, während die des Baryt- und Kalk-Harmotom eine rhombische ist. — Findet sich am Vesuv und zu Açi-Castello in Sicilien, sowie zu Capo di Bove bei Rom. Kommt hier, in Gestalt von — gewöhnlich zusammengehäuften — tetragonalen Octaëdern, mit Phillippsit zusammen vor. In seinen übrigen äusseren und in seinen chemischen Eigenschaften zeigt er ganz das gewöhnliche Verhalten eines Zeolithes. — Mit dem Abracit verwandt, und selbst identisch, ist der Zeagonit (s. d.) betrachtet worden. Doch scheint es, dass, wenn diesem Minerale die Selbstständigkeit abgesprochen werden muss, dasselbe dann mit grösserem Rechte dem Phillippsit beizuzählen sei. *Th. S.*

Abrichtelauge s. Seife.

Absaigern s. Saigern.

Abschäumen (*Despumatio*; *Despumation*). Eine pharmaceutische und technische Arbeit, darin bestehend, dass man mit einem durchlöcherten Löffel, dem Schaumlöffel, die Unreinigkeiten absondert, welche sich beim Sieden einer Flüssigkeit, z. B. einer Honig- oder Zuckerlösung, auf die Oberfläche begeben, theils für sich, theils nach Zusatz von Eiweiss oder Ochsenblut. *V.*

Abscheiben s. Kupfer.

Abschwefeln. Mit diesem Namen bezeichnete man früher wohl das Verkoaken der Steinkohlen, weil dabei auch der Schwefel des Schwefelkieses, aber nur theilweise, fortgeht. Die Koaks wurden wohl als abgeschwefelte Steinkohlen bezeichnet. Jetzt ist dieser Ausdruck kaum mehr gebräuchlich. *(P.) Fe.*

Absinthiin, Absinthein, Wermuthbitter, ist ein in den Blättern und Blüthenspitzen des Wermuths von Mein entdeckter, krystallisirbarer Bitterstoff. Zusammensetzung $= C_{16}\,H_{10}\,O_4, HO$ (Luck)[1].

Die Bereitung des Absinthiins geschieht, nach Mein, folgendermaassen: Man macht sich aus frisch getrocknetem, blühendem Wermuth durch wiederholte Infusion mit heissem Wasser und Abdampfen ein Extract

[1]) Annal. d. Pharm. Bd. VIII, S. 61. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVIII, S. 87.

von Syrupsconsistenz, das mit Alkohol von 36° B. erschöpft wird. Von der alkoholischen Flüssigkeit destillirt man den Weingeist bis auf $^1/_4$ ab und bringt den Rest zur Syrupsdicke. Durch Zusatz von Wasser scheidet sich daraus der grösste Theil des Bitterstoffs im harzähnlichen Zustande ab, ein anderer bleibt mit Extractivstoff und Schleimzucker in der Mutterlauge. Um ihn nicht zu verlieren, dampft man dieselbe ein, löst den Rückstand in Alkohol und setzt Aether zu, wodurch Extractivstoff und Zucker gefällt werden. Die ätherische Flüssigkeit wird bis zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Wasser aufgeweicht, wobei der Bitterstoff in Harzform zurückbleibt. Zu weiterer Reinigung desselben löst man ihn wiederholt in Alkohol auf und fällt mit Wasser, bis die überstehende Flüssigkeit nach Verdunstung des Weingeistes von Eisenchlorid nicht mehr grün, sondern bräunlichgelb gefärbt wird. Alsdann löst man abermals in Alkohol von 80 Proc., schlägt diese Lösung mit 30procentigem Weingeist nieder, filtrirt und versetzt das Filtrat mit verdünnter Bleizuckerlösung, bis ein geringer Ueberschuss vorhanden ist. Nach Zusatz von Wasser zu der trüben Flüssigkeit wird aller Weingeist durch gelindes Erwärmen entfernt, hierauf filtrirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das vom Schwefelblei abfiltrirte und durch Erwärmen von Schwefelwasserstoff befreite Liquidum überzieht sich beim gelinden Verdunsten mit einer farblosen Haut und setzt säulenförmige kleine, fast weisse Krystalle am Boden der Schale ab. Beim ferneren Verdunsten erhält man nur mehr oder weniger gelb gefärbte hautförmige Ausscheidungen, welche mit Glaspulver gemengt und mit Aether geschüttelt eine Auflösung geben, die beim Verdunsten des Aethers einen fast farblosen, firnissartigen Ueberzug in der Schale zurücklässt.

Nach **Luck** behandelt man das mit 80procentigem Weingeist bereitete Extract des Wermuths mit Aether und destillirt den Aether ab. Der Rückstand besteht aus Wermuthbitter mit einem schwarzbraunen, sauren Harze. Letzteres geht grösstentheils in Auflösung, wenn man die Masse mit Wasser behandelt, welches einige Tropfen Ammoniak enthält; das Absinthiin bleibt ungelöst. Zerreibt man letzteres jetzt mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit, so wird es weiter gereinigt, da seine Verbindung mit Ammoniak in dieser Flüssigkeit unlöslich oder schwerlöslich ist. Es wird nun mit verdünnter Salzsäure behandelt, mit Wasser gewaschen und in Weingeist gelöst. Die spirituöse Flüssigkeit versetzt man mit Bleizuckerlösung, bis sie sich nicht mehr trübt, filtrirt, leitet Schwefelwasserstoff hindurch und lässt nach abermaligem Filtriren und Zusatz von etwas Wasser langsam verdunsten. Das Absinthiin scheidet sich in gelben Harztropfen ab, die unter Wasser hart und krystallinisch werden.

Das Absinthiin schmeckt äusserst bitter, schmilzt, in einem Glasrohre erhitzt, und entwickelt in höherer Temperatur brenzlich riechende Dämpfe. Von Wasser erfordert es an 1000 Thle. zur Auflösung, weniger von Aether; in Alkohol ist es leicht löslich. Die Lösungen röthen deutlich das blaue Lackmuspapier. Auch in Ammoniak ist es etwas löslich, besser noch, mit gelber Farbe, in Aetzkali. Von Essigsäure wird das Absinthiin aufgenommen und durch Wasser theilweise wieder gefällt; concentrirte Salzsäure giebt eine gelbe, beim Erwärmen roth werdende Auflösung. In concentrirter Salpetersäure löst es sich langsam zu einer gelben trüben Flüssigkeit. Rauchende Schwefelsäure färbt sich

braun, indem sie es auflöst. Von kalter englischer Schwefelsäure wird es mit röthlichgelber Farbe aufgenommen, die Lösung färbt sich aber an der Luft, wie es scheint unter Sauerstoffabsorption rasch indigblau, und giebt mit Wasser jetzt einen schmutzig grünen, flockigen Niederschlag, während die überstehende Flüssigkeit rosenroth ist. Der Niederschlag löst sich leicht mit gelber Farbe in Alkohol, schwerer in Aether, er schmeckt nicht mehr bitter und die weingeistige Lösung desselben hinterlässt beim Verdunsten einen veilchenblauen Rückstand, dessen Zusammensetzung $= C_{16} H_{11} O_5$. Versetzt man die alkoholische Lösung des Absinthiins mit Bleiessig und etwas Ammoniak, so entsteht ein Niederschlag, dessen Zusammensetzung nach dem Waschen mit Wasser und Aether getrocknet der Formel $3 PbO + 2 (C_{16} H_{10} O_4)$ entspricht. *Wp.*

Absinthöl s. Wermuthöl.

Absonderung der Gesteine. Nicht immer besitzt ein Gebirgsgestein in der ganzen Ausdehnung seiner Masse eine vollkommene Continuität, sondern es treten mehr oder weniger zahlreiche Klüfte (Sprünge, Spalten, Ablösungen) darin auf, welche den Zusammenhang der Masse unterbrechen und dadurch die Erscheinung der Absonderung hervorrufen. Mitunter sind diese Sprünge so fein, dass sie dem Auge entgehen und, beim Zerschlagen oder Zersprengen des Gesteins, nur durch die Gestaltung und Beschaffenheit der Bruchstücke und Bruchflächen deutlich hervortreten, welche sich solchenfalls von gewöhnlichen Bruchstücken und Bruchflächen durch ihr nicht frisches — verwittertes oder überhaupt chemisch verändertes — Ansehen unterscheiden. Nach der Form der von solchen Klüften u. s. w. umschlossenen Gesteinskörper pflegt man die Absonderung in folgende Arten zu theilen. 1) Massige Absonderung. Dieselbe findet statt, wenn ein Gestein von Klüften dergestalt durchzogen wird, dass dadurch unregelmässig begränzte Gesteinskörper von bedeutender Grösse abgesondert werden. 2) Zerklüftung nennt man es, wenn ein Gestein mit sehr zahlreichen, in allerlei Richtungen gehenden Sprüngen erfüllt ist und dadurch in eine Menge kleiner unregelmässiger Stücke zertheilt wird. 3) Knollige und wulstige Absonderung entsteht bei Klüften von unregelmässig gekrümmter Gestalt. Diese Arten der Absonderung können unter der gemeinschaftlichen Benennung unregelmässige Absonderung zusammengefasst werden, im Gegensatze zu den folgenden Arten der regelmässigen Absonderung. 4) Plattenförmige Absonderung. 5) Schalenförmige Absonderung. 6) Kugelförmige Absonderung. 7) Pfeiler-, säulen- oder stengelförmige Absonderung. — Die Absonderung wird sowohl bei vulcanischen und plutonischen als auch bei neptunischen und metamorphischen Gebirgsarten angetroffen. Bei den ersteren beiden liegt es am nächsten, dieselbe als eine Wirkung der Abkühlung — durch räumliche Zusammenziehung — zu betrachten; bei den neptunischen Gebirgsarten kann sie eine Wirkung der Austrocknung sein, und bei den metamorphischen können möglicherweise beide Wirkungen eine Rolle gespielt haben. Ausserdem aber entsteht Absonderung auch durch mechanische Aufrüttelung der Gesteine, wie sie bei Erdbeben, Gebirgs-Hebungen und Senkungen und überhaupt bei Bewegungen einzelner Partien der festen Rinde des Erdkörpers stattfindet. Ob hierdurch alsdann regelmässige

oder unregelmässige Absonderung hervorgerufen wird, ist von der inneren Structur und Textur der Gesteine selbst abhängig. Manche Gebirgsarten spalten — in Folge ihrer Schichtstructur, einer gewissen Anordnung ihrer krystallinischen Gemengtheile u. s. w. — mehr oder weniger regelmässig, während in anderen nur Sprünge von ganz zufälliger Richtung entstehen. Ferner kann Absonderung durch — oft nicht sichtlich hervortretende, aber nichtsdestoweniger vorhandene — chemische Verschiedenheit innerhalb eines Gesteines ursprünglich bedingt, und darauf durch Verwitterung oder chemische Veränderung anderer Art secundär hervorgerufen werden. — Folgende Beispiele von Gesteins-Absonderungen können als Belege des Angeführten dienen.

Der Basalt (s. d.), eine vulcanische Gebirgsart, tritt sehr häufig mit säulenförmiger Absonderung auf, der Porphyr ebenfalls. Gewisse neptunische Gesteine, namentlich Sandsteine, wenn sie mit Basalten, Porphyren u. s. w. in Berührung sind, zeigen in der Nähe eines solchen Contactes eine ganz ähnliche Absonderung. Wir schliessen, dass letztere die Folge einer, durch jene vulcanischen und plutonischen Massen bewirkten Erhitzung und darauf eingetretenen Abkühlung sei, ähnlich wie erfahrungsmässig manche Gestellsteine metallurgischer Oefen eine im Kleinen säulenförmige (stengelige) Absonderung erlangen. Die absondernden Klüfte, durch welche die Säulen (von drei, vier, fünf, sechs und mehr Seitenflächen) gebildet werden, pflegen in diesen Fällen annähernd senkrecht auf derjenigen Fläche zu stehen, von welcher aus die Erhitzung oder Abkühlung sich hauptsächlich durch die betreffende Gesteinsmasse verbreitete. — Plattenförmige Absonderung findet sich besonders bei geschichteten Gesteinen, wie Gneus, Glimmerschiefer u. s. w., und steht solchenfalls mit ihrer Schichtstructur im Zusammenhange. — Auch die schalenförmige Absonderung kann durch — gekrümmte — Schichtung bedingt werden. Mitunter tritt sie mit der kugelförmigen zusammen auf, so dass kugelige Massen von verschiedenen über einander liegenden Schalen umgeben sind. Der ursprüngliche Grund hiervon pflegt in der, zunächst wohl durch chemische Attraction veranlassten Anordnung der Gesteins-Gemengtheile zu liegen. Man trifft kugelige Absonderung, zum Theil verbunden mit schaliger, bei einigen Basalten, Porphyren, Graniten u. s. w. Durch fortschreitende Verwitterung dieser Gesteine werden die kugeligen Massen mitunter so weit isolirt und auf ihrer Oberfläche geglättet, dass sie mit zusammengehäuften Geschieben verwechselt werden können. — Massige Absonderung und Zerklüftung finden sich in Gebirgsarten der verschiedensten Art. Letztere giebt, wenn sich Wässer in den zahlreichen Klüften bewegen, oftmals Veranlassung zu einer völligen chemischen Veränderung (Zersetzung) der gesammten Gesteinsmasse. *Th. S.*

Absorption. Die Moleküle je zwei materiell verschiedener Substanzen üben unter allen Umständen eine gegenseitige Anziehung auf einander aus; aber es muss ein gewisses Verhältniss dieser Anziehung zu allen übrigen auf die beiderseitigen Moleküle wirkenden Kräfte eingetreten sein, wenn eine chemische Verbindung zu Stande kommen soll. Wahrscheinlich ist das bestimmt ausgesprochene Gewichtsverhältniss der Bestandtheile, welches den wesentlichsten Charakter der chemischen Verbindung ausmacht, dadurch bedingt, dass eben nur bei jenem Verhältniss die neuen Molekulargruppen solche

Schwingungen im Einklange auszuführen vermögen, wie die Wärmeerscheinungen uns nöthigen, sie aller Materie beizulegen. Die chemische Verbindung ist innerhalb weiterer oder engerer Grenzen dem Einflusse äusserer mechanischer Kräfte, wie z. B. der atmosphärischen Pressung, oder anderweiter Molekularkräfte, wie der Cohäsion und Wärme und der durch letztere hervorgerufenen Tension, insofern unzugänglich, als innerhalb jener Grenzen das Gewichtsverhältniss der Bestandtheile durch solche Kräfte nicht geändert werden kann. Doch ist es in zahllosen Fällen möglich, die Grenze wirklich zu erreichen, d. h. eine chemische Verbindung zwischen zwei Elementen ohne Mitwirkung der chemischen Anziehung dritter Körper, allein durch Aenderung von Temperatur, Druck u. s. f. einzuleiten oder auch aufzuheben. Phosphor beginnt unter gewöhnlichem Luftdruck bei 24° bis 28° C. sich mit Sauerstoffgas zu phosphoriger Säure zu verbinden, unter fünffach geringerem Druck schon bei 7° C. Doppeltkohlensaures Kali wird, in Wasser gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur unter der Glocke der Luftpumpe bei gehöriger Verdünnung, oder unter atmosphärischem Drucke bei der Siedhitze unter Aufbrausen zu Sesquicarbonat reducirt. Aus dem neutralen kohlensauren Ammoniak dunstet selbst bei der starren Aggregatform des Salzes soviel Ammoniak ab, dass endlich das saure Salz zurückbleibt; das neutrale Salz würde nur unter dem Druck einer Ammoniakatmosphäre sich erhalten.

Man ist weit davon entfernt, für jeden Fall, in welchem eine chemische Verbindung sich bildet oder löst, auch nur qualitativ die Kraftcomposanten zu kennen, welche zu diesem Resultate mitwirken, noch viel weniger sind dieselben quantitativ bestimmt und in gewöhnlichen mechanischen Einheiten ausgedrückt.

Der Anfang messender Bestimmungen ist dagegen in Fällen gemacht worden, in welchen die chemische Anziehung mit anderen Kräften in der Art auf die kleinsten Theilchen einwirkt, dass die Resultante nicht wirklich zu einer chemischen Verbindung führt. Zwischen starren Substanzen kennt man als Aeusserung der chemischen Kraft nur die elektrische Spannung, und die thermoelektrischen Erscheinungen beweisen ihre Abhängigkeit von der Temperatur. — Die chemische Anziehung zwischen den Theilchen einer starren und denjenigen einer tropfbarflüssigen Substanz äussert sich als blosse Benetzung (Capillarität), oder sie führt zu einer Lösung, je nach dem Widerstande, welchen die starre Substanz zu leisten vermag. Bei beiden Classen von Erscheinungen bewirkt die Steigerung der Temperatur eine stetige Aenderung der quantitativen Verhältnisse. Doch ist es bekannt, wie nahe die Lösungen in manchen Fällen den chemischen Verbindungen treten und wie die besonderen Punkte der Löslichkeitscurven das Eintreten solcher Verbinduugen in der Lösung selbst anzeigen. Das Lösungsmittel kann dabei mehr oder weniger in den Bestand der Moleküle des gelösten Körpers eingreifen. Dass die Moleküle des Rohrzuckers in ihrer wässerigen Lösung, wie Biot gezeigt hat, ihre specifische optische Rotationskraft ungeändert beibehalten, während sich diese quantitativ ändert, wenn Weinsäuremoleküle in wässerige Lösung eintreten, beweist für den ersten Fall eine geringere, für den letzteren eine grössere Annäherung an den Charakter einer chemischen Verbindung.

Während bei den Erscheinungen der elektrischen Spannung, der

Capillarität und Löslichkeit man ausser der Temperatur kaum einen anderen Factor in Betracht zu ziehen hat und namentlich der atmosphärische Druck diese Phänomene unberührt lässt, treten beide Einflüsse sehr deutlich hervor in der Classe von Erscheinungen, welche im Folgenden einer besonderen Betrachtung unterzogen werden sollen, bei den Molekularwirkungen zwischen starren und gasförmigen oder zwischen tropfbarflüssigen und gasförmigen Körpern, welche man unter dem Namen der Absorptionserscheinungen begreift. Auch ihnen liegt offenbar eine chemische Anziehung zu Grunde, aber diese führt nicht zu Verbindungen nach bestimmten Gewichtsverhältnissen, diese Verhältnisse ändern sich vielmehr stetig, bei stetiger Aenderung der Temperatur oder der Pressung, bei welchen die Absorptionen erfolgen. Die Temperatur kann hierbei sehr wohl eine doppelte Rolle spielen, indem von ihr nicht nur die Stärke einer der chemischen Anziehung gebotenen Gegenkraft, die Tension des Gases oder Dampfes nämlich, abhängig ist, sondern auch die chemische Anziehung selbst durch die Wärme modificirt wird. Je näher ein Gas oder Dampf dem Punkte gerückt ist, bei welchem es in die tropfbarflüssige Aggregatform übergeht, desto ungehinderter werden seine Theilchen dem Zuge der chemischen Kraft folgen können, welche zwischen ihnen und den Theilchen eines starren oder tropfbarflüssigen Körpers thätig ist.

Absorption von Gasen und Dämpfen durch starre Körper.

Jeder starre Körper, welcher von einem Gase umgeben ist, verdichtet einen Theil desselben auf seiner Oberfläche und im Inneren seiner Poren, wofern diese weit genug sind, um dem Gase Eintritt zu gestatten. Der verdichtete Theil ist dem freien Gaszustande entzogen, er wirkt nicht mehr mit seiner Tension auf die umgebenden Gasschichten; daher man, wenn ein von Gas befreiter Körper in ein über Quecksilber abgesperrtes Gasvolumen gebracht wird, stets eine Druckverminderung beobachtet. Bringt man einen starren Körper, welcher sich mit einer Gasschicht überzogen hat, in luftfreies Wasser und erhitzt, so kann man das Gas sich ablösen und in Bläschen aufsteigen sehen. Ehe diese völlige Loslösung beginnt, bläht sich die an dem starren Körper haftende Schicht zu einem grösseren Volumen auf, was Janin und Bertrand durch den folgenden Versuch augenfällig gemacht haben. Feiner Glasstaub oder Zinkweiss wird in einem Mörser mit luftfreiem Wasser gemischt und mit der klaren, von Luftblasen freien Mischung wird ein Glaskolben mit langem Halse bis zu zwei Drittel der Kugel gefüllt. Nach kurzer Zeit hat sich das Pulver zu Boden gesetzt und eine Schicht klaren Wassers schwimmt darauf. Wenn man nun den Kolben unter die Glocke der Luftpumpe bringt und auspumpt, so füllt das Wasser die ganze Kugel aus und steigt in den Hals, ohne dass eine Luftblase zum Vorschein kommt. Es sinkt mit heftigem Stoss zurück, wenn man die Luft durch den geöffneten Hahn wieder zutreten lässt. Setzt man aber das Auspumpen so weit als möglich fort, so erscheinen zahlreiche Luftblasen, welche durch den Hals des Kolbens entweichen.

Ein starrer Körper, welcher von einem Gemenge mehrerer Gase umgeben ist, verdichtet von jedem derselben einen gewissen Antheil an

seiner Oberfläche; allein diese Antheile stehen keineswegs in demselben Verhältnisse, in welchem die Gase in dem umgebenden Gemenge enthalten sind; vielmehr ist diese auswählende Absorption mit der Natur der Gase und der starren Substanz veränderlich. Alle in der atmosphärischen Luft befindlichen starren Körper werden demzufolge Stickstoffgas, Sauerstoffgas, Kohlensäure und Wasserdampf auf ihrer Oberfläche verdichten. Diese anhängende Gasschicht ist nicht leicht zu entfernen, sie ist ein Hinderniss bei der Construction luftfreier Barometer und eine Quelle der Ungenauigkeit bei der Messung der Ausdehnung der Gase durch die Wärme, sowie bei der schärferen Bestimmung der Grenzen, innerhalb welcher die bekannte Beziehung zwischen der Dichte und Spannung der Gase, das Mariotte'sche Gesetz, sich bewährt. Wir werden auf diesen Gegenstand zurückkommen, wenn wir die Bedingungen näher dargelegt haben, von welchen die Stärke der Gasabsorption durch starre Körper abhängig ist.

Unter allen starren Substanzen zeigt vorzugsweise die Kohle einen hohen Grad von Absorptionsfähigkeit, daher die Erscheinungen der Gasabsorption durch starre Körper und ihre Gesetzmässigkeiten vorzugsweise an der Kohle studirt worden sind.

Zu Absorptionsversuchen eignet sich vorzugsweise die Kohle von dichterem Holze, wie z. B. von Buxbaum- oder Ebenholz, weil diese nicht bloss überhaupt grössere Mengen von Gas aufnimmt als Kohle von Pappelholz, Tannenholz oder gar als Korkkohle, sondern auch die Absorptionsfähigkeit verschiedener Proben bei jenen nicht so veränderlich ist als bei diesen. Um diese Fähigkeit in ihrem ganzen Umfange kennen zu lernen, muss die frisch geglühte Kohle vor dem Beginn des eigentlichen Absorptionsversuchs vor jeder Berührung mit Gasen möglichst geschützt werden. Saussure löschte sie unter Quecksilber ab und brachte sie aus diesem in den zur Absorption bestimmten, gleichfalls mit Quecksilber abgesperrten Gasraum. Bei Berührung mit der atmosphärischen Luft wird die Absorptionsfähigkeit der Kohle, namentlich durch Aufnahme von Wasserdampf, geschwächt. Es ist eine den Köhlern bekannte Thatsache, dass Kohle durch längeres Liegen an der Luft um 10 bis 20 Procent am Gewicht zunimmt.

Die Absorptionsfähigkeit selbst solcher verschiedener Proben von Kohle, welche aus dem nämlichen Holz in ganz gleicher Weise dargestellt sind, und um so mehr solcher aus verschiedenen Holzarten, ist in Beziehung auf das nämliche Gas so ungleich, dass den quantitativen Bestimmungen eine exacte wissenschaftliche Bedeutung nicht beizulegen ist. Die allerleichtesten Kohlen sowohl, wie z. B. die von Korkholz, sowie die allerschwersten, wie Graphit und die Kohle, welche in glühenden Porcellanröhren beim Durchtreiben ätherischer Oele sich absetzt, absorbiren wenig oder kein Gas.

Nach Versuchen von Saussure absorbirte 1 Volumen Buxbaumkohle bei Temperaturen zwischen 11° und 13° C. und 724mm Quecksilberdruck die folgenden Gasmengen:

Ammoniakgas . . .	90 Vol.	Oelbildendes Gas . .	35 Vol.
Salzsäuregas . . .	85 „	Kohlenoxydgas . . .	9,4 „
Schwefligsaures Gas .	65 „	Sauerstoffgas	9,3 „
Schwefelwasserstoffgas	55 „	Stickstoffgas	7,5 „
Stickoxydulgas . . .	40 „	Wasserstoffgas . . .	1,75 „
Kohlensäuregas . .	35 „		

Auch Favre fand dieselbe Reihenfolge der Absorbirbarkeit für die obengenannten Gase. Sie lässt erkennen, dass vorzugsweise diejenigen Gase in grosser Menge von der Kohle aufgenommen werden, welche sich durch Druck und Kälte am leichtesten in den tropfbarflüssigen Zustand überführen lassen, also bei gewöhnlicher Temperatur und atmosphärischem Druck dieser Umwandlung der Aggregatform am nächsten stehen. Damit in Uebereinstimmung steht, dass die Kohle eine so beträchtliche Menge Wasserdampf aus der Atmosphäre anzieht, sowie dass Aetherdämpfe in grosser Menge von ihr aufgenommen werden.

Die Menge des von Kohle oder einer anderen starren Substanz absorbirten Gases wächst mit dem Druck, unter welchem die Gase stehen, jedoch in geringerem Verhältniss als dieser; daher es auch nicht gelingt, jene Substanzen unter der Luftpumpe von allem anhängenden Gase zu befreien, wenn man gleich den grössten Theil abzulösen vermag.

Folgende von Janin und Bertrand ausgeführte Messungen geben einen Beleg hierfür ab. In einen Glasballon war Kohlenpulver gebracht worden, so dass der noch übrige freie Raum 590 Cubikcentimeter betrug. Es wurden nun in einer ersten Versuchsreihe nach einander solche Gasvolumina eingefüllt, dass ein mit dem Ballon in Verbindung stehendes Manometer eine auf das Doppelte, Dreifache etc. des atmosphärischen Druckes erhöhte Pressung anzeigte. Sodann wurde nach möglichst erschöpfendem Auspumpen die Versuchsreihe in gleicher Weise wiederholt. Die folgenden Zahlen geben die aufgenommenen Gasvolumina an:

in der ersten Reihe	721	636	629	627	622
in der zweiten Reihe	644	630	621	620	616

Offenbar hatte die absorbirende Substanz trotz alles Auspumpens nach der ersten Versuchsreihe einen beträchtlichen Theil des Gases zurückgehalten.

Durchgreifender kann man durch Temperaturerhöhung der Absorption entgegenwirken; ob man durch Glühen alles verdichtete Gas von der Oberfläche der starren Substanzen ablösen könne, möchte zwar schwer zu entscheiden sein, allein man kennt kein anderes Mittel, jene Körper in einen absorptionsfähigeren Zustand zurückzuführen. Ohne Zweifel ist hierbei, sowie bei der Wirkung der Druckverminderung die Zeit ein wesentlicher Factor, indem die Gastheilchen, welche in die verborgeneren Porencanäle eingedrungen sind, nur ganz allmälig wieder aus denselben heraustreten. Da die Tension eines Gases durch die anfangende Glühhitze noch nicht einmal verdreifacht ist, während sie unter der Luftpumpe bei geringem Manometerdruck in ein weit grösseres Uebergewicht tritt, so ist dies ein Beweis, dass die Wärme noch in anderer Weise, wohl namentlich durch Schwächung der chemischen Anziehung selbst, der Absorption entgegenwirkt.

Wird frisch geglühte Kohle in ein Gasgemenge gebracht, so nimmt sie von allen darin enthaltenen Gasen auf, das Wieviel ist sowohl abhängig von den in obiger Tabelle mitgetheilten Absorptionscoëfficienten, als von dem Verhältniss, in welchem das Gas in dem Gemenge enthalten ist. Bringt man Kohle, welche sich mit einem Gase vollständig gesättigt hat, in ein zweites Gas, so findet ein partieller Austausch statt, ein Theil des absorbirten Gases wird entlassen, ein Theil des umgebenden aufgenommen. Dabei kann sich das Volumen oder

die Spannung des umgebenden Gasraumes vergrössern oder verringern. Das Erstere wird dann eintreten, wenn das von der Kohle zuerst aufgenommene Gas in höherem Grade absorbirbar ist als das zweite, z. B. wenn eine mit Kohlensäure gesättigte Kohle in eine Atmosphäre von Wasserstoffgas versetzt wird. Die kleine Menge von Wasserstoffgas, welche dann aufgenommen wird, verdrängt eine weit grössere Menge Kohlensäure. Die umgekehrte Erscheinung zeigt sich, wenn die Kohlensäure theilweise durch das absorbirbarere Ammoniakgas ersetzt wird. Aus der atmosphärischen- Luft nimmt Kohle in so überwiegendem Grade Sauerstoffgas auf, dass das Stickgas unter Umständen fast rein zurückbleibt.

Uebrigens werden zwei Gase, gemeinschaftlich der Kohle dargeboten, oft in grösserer Menge absorbirt als einzeln für sich. Die Gegenwart von Sauerstoffgas in der Kohle veranlasst eine reichlichere Absorption von Wasserstoffgas, die Gegenwart des letzteren steigert die Absorption des Stickstoffgases. Man könnte veranlasst sein, aus diesem Verhalten auf die Bildung chemischer Verbindungen zwischen den in den Poren der Kohle so stark verdichteten Gasen zu schliessen; doch ist es nicht gelungen, die Bildung von Wasser in der mit Sauerstoffgas und Wasserstoffgas gleichzeitig gesättigten Kohle nachzuweisen, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Nach Dulong und Thénard wird ein Gemenge dieser Gase, welches Platinschwamm leicht bei gewöhnlicher Temperatur unter Verpuffung zu Wasser vereinigt, durch Kohle erst bei 350° C. zu dieser Vereinigung veranlasst. Es fehlt jedoch nicht an Beispielen chemischer Veränderungen der absorbirten Gase. Saussure giebt an, dass Sauerstoffgas nach längerer Zeit in den Poren der Kohle theilweise in Kohlensäure verwandelt, dass Stickoxydgas unter Bildung von Kohlensäure theilweise zu Stickgas reducirt werde. Auf ein Gemenge von Schwefelwasserstoffgas mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft übt Kohle, nach Thénard, eine ähnliche Wirkung, wie Platinschwamm auf Knallgas aus. Das erstere Gas wird unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. Wenn Kohle, welche zuvor mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt war, in trockenes, über Quecksilber abgesperrtes Sauerstoffgas gebracht wird, so tritt die Zersetzung nach einigen Minuten unter Detonation ein.

Jede Absorption eines Gases durch einen starren Körper ist von Wärmeentwickelung, jede Entlassung des absorbirten Gases von Wärmebindung begleitet. Hat Kohle ein Gas bis zur Sättigung absorbirt und wird sie in ein zweites Gas gebracht, so entsteht Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur, je nachdem Volumverminderung oder Vermehrung durch den partiellen Austausch erzeugt wird.

Die Wärmeentwickelung bei der Gasabsorption durch Kohle kann sich bis zur Entzündung dieser letzteren steigern. Bei der Pulverfabrikation wird die Kohle dadurch, dass sie in grossen Trommeln mit Bronzekugeln längere Zeit herumgerollt wird, zu einem so unfühlbaren Pulver zermalmt, dass sie das Ansehen einer öligen Flüssigkeit erhält und einen dreimal geringeren Raum einnimmt, als in Stücken von etwa 15 Centimetern Länge. Solche Kohle saugt die atmosphärische Luft und vorzugsweise das Sauerstoffgas mit solcher Begierde ein, dass sie sich stark erhitzt und nicht selten entzündet. Die Entzündung geschieht meist mehrere Centimeter unter der Oberfläche, wo weder die Abkühlung durch die Umgebung, noch der eingesogene Wasserdampf ihr entge-

genwirkt. Sie tritt namentlich dann ein, wenn die Kohle gleich nach der Verkohlung auch zerrieben wurde. Hat sie zwischen beiden Operationen einige Tage an der Luft gestanden, so erwärmt sie sich zwar nach dem Zerreiben auch noch, aber niemals bis zur Entzündung. — Offenbar ist in diesem Falle die Schnelligkeit der Absorption, von welcher zwar nicht die entbundene Wärmemenge, wohl aber der erzeugte Temperaturgrad wesentlich abhängig ist, durch die bereits eingesogene Luft bedeutend vermindert.

Auch solche Kohle, welche auf anderem Wege in den Zustand grosser Zertheilung versetzt wurde, wie z. B. der kohlige Rückstand eines geglühten Gemenges von Platinsalmiak und Korkspänen, oder der beim Kochen einer Platinlösung mit Weinsäure entstehende kohlige Niederschlag, hat die Fähigkeit, sich an der Luft unter der Beihülfe ganz gelinder Erwärmuug zu entzünden.

Favre und Silbermann haben mittelst ihrer bekannten calorimetrischen Methode die folgenden bei der Absorption von Gasen durch Kohle entbundenen Wärmemengen gemessen:

	1 Gramm entwickelte Wärmeeinheiten:	1 Gramm Kohle absorbirte:
Salzsaures Gas . . .	232,5	69,2 Cubikcentimeter
Schwefligsaures Gas .	139,9	83,2 „
Kohlensäure	129,6	45,2 „

Das specifische Gewicht der angewendeten Kohleart ist nicht angegeben, so dass man die absorbirten Gasmengen nicht auf die Volumeinheit Kohle reduciren kann. Favre fand, dass nach den Wärmemengen, welche von jeder Gewichtseinheit absorbirten Gases entwickelt werden, die letzteren sich in folgender Reihe ordnen: Ammoniakgas, salzsaures Gas, schweflige Säure, Stickoxydul, Kohlensäure, so dass das erstgenannte Gas am meisten Wärme ausgiebt. Bei Anwendung verschiedener Kohlearten, bei welchen die Menge der absorbirten Gasmenge wechselte, blieb doch die von der Gewichtseinheit Gas entbundene Wärmemenge dieselbe. Uebrigens entwickelten die ersten Antheile absorbirten Gases bedeutend mehr Wärme, als die letzten, welche die Sättigung vervollständigten. Von besonderem Interesse ist die Vergleichung der Absorptionswärme von 1 Gramm schwefliger Säure, Stickoxydulgas oder Kohlensäure mit der Verflüchtigungswärme einer gleichen Gewichtsmenge der erstgenannten Gase in tropfbarflüssigem Zustande und der Vergasungswärme der starren Kohlensäure:

	Für 1 Gramm:		
	Schweflige Säure	Stickoxydul	Kohlensäure
Absorptionswärme .	150,1	148,1	148,8
Vergasungswärme .	88,3	100,6	138,7

Man ersieht hieraus, dass die Annahme einer Ueberführung der schwefligen Säure und des Stickoxyduls in den tropfbarflüssigen, der Kohlensäure in den starren Zustand nicht genügt, die bei der Absorption dieser Gase entbundene Wärme zu erklären.

Ueber die Gasabsorption durch andere starre Substanzen als Kohle sind namentlich von Saussure messende Bestimmungen gemacht worden, deren Resultate hier folgen. Es wurden von 1 Volumen der starren Substanz von den nachstehenden Gasen folgende Volummengen bei 15° C. und etwa 0,73m Barometerstand absorbirt:

Ein Volumen der genannten Substanzen absorbirte von untenstehenden Gasen folgende Volumina:	Meerschaum	Klebschiefer	Holzasbest	Bergkork	Hydrophan	Schwimmquarz	Gyps	Bergmilch	Haselholz	Maulbeerholz	Tannenholz	Leinfäden	Wolle	Seide
Ammoniakgas	15,0	113,0	12,75	2,3	64,0	10,0			100,0	88,0		68,0		78,0
Chlorwasserstoffgas					17,0									
Schwefligsaures Gas					7,37									
Schwefelwasserstoffgas	11,7													
Stickstoffoxydulgas	3,75													
Kohlensäuregas	5,26	2,0	1,7	0,82	1,0	0,6	0,43	0,87	1,1	0,46	1,1	0,62	1,7	1,1
Oelbildendes Gas	3,7	1,5	1,7	0,82	0,8	0,6			0,71			0,48	0,57	0,5
Kohlenoxydgas	1,17	0,55	0,58	0,78					0,58			0,35	0,3	0,3
Sauerstoffgas	1,49	0,7	0,47	0,68	0,6	0,45	0,58	0,67	0,47	0,34	0,5	0,35	0,43	0,44
Stickgas	1,6	0,7	0,47	0,68	0,6	0,45	0,53	0,80	0,21	0,18	0,21	0,33	0,24	0,125
Wasserstoffgas	0,44	0,48	0,31	0,68	0,4	0,37	0,50	0,80	0,58	0,46	0,75	0,35	0,3	0,3

Von diesen Substanzen waren Holzasbest, Bergkork und Schwimmquarz vor der Absorption geglüht, der Meerschaum erhitzt und dann unter der Glocke der Luftpumpe getrocknet, der Gyps geglüht, dann durch Wasser erhärtet und an der Luft getrocknet, der Klebschiefer unter der Luftpumpe, Hydrophan und Bergmilch an der Luft, die Holzarten, Leinfäden, Wolle und Seide über Chlorcalcium getrocknet. Meerschaum, welcher nur an der Luft getrocknet war, absorbirte 150 Volumina Ammoniakgas, also 10mal so viel als der geglühte, welcher also offenbar eine wesentliche Umänderung seines Gefüges erlitten hat. Alle vom Meerschaum absorbirten Gase liessen sich schon allein durch die Luftpumpe entfernen, ihre Verbindung ist demnach eine weit losere mit dem Meerschaum als mit der Kohle. Doch bewährte sich dessenungeachtet auch bei ersterem die bei der Kohle gemachte Erfahrung, dass bei vermindertem Druck dem Volumen nach mehr Gas absorbirt wird als unter stärkerer Pressung, dass also die Gewichtsmenge des absorbirten Gases nicht in gleich starkem Verhältnisse mit dem Druck abnimmt.

Die bis jetzt angeführten Versuche bezogen sich entweder auf pulverförmige Substanzen oder doch auf Körper mit poröser Oberfläche. Von Magnus sind dagegen Beobachtungen über die Gasverdichtung an glatten Oberflächen, insbesondere an Glasflächen angestellt worden, ein Fall, welcher darum ein besonderes Interesse hat, weil daraus, wie schon oben erwähnt wurde, eine Störungsursache für die Volumbestimmung der Gase hervorgeht. Der wechselnde Antheil, welcher sich von einem Gas unter verschiedener Grösse des Druckes und der Temperatur an die Gefässwände niederschlägt oder sich von derselben löst, muss nothwendig zu Abweichungen von dem Gay-Lussac'schen und Mariotte'schen Gesetze führen. Magnus bestimmte den Ausdehnungscoëfficienten der schwefligen Säure mittelst seines bekannten manometrischen Apparates (Pogg. Ann. Bd. LV, S. 1), so dass er einmal das Gas in ein Glasgefäss von 20^{mm} Durchmesser und 250^{mm} Länge füllte, das anderemal ein ähnliches Gefäss anwendete, in welches er vorher 250 Glasstäbe von 1^{mm} Durchmesser und 250^{mm} Länge gebracht hatte, welche eine verdichtende Oberfläche von 196704 Quadratmillimeter darboten. Zwischen 0° und 100° C. ergaben sich folgende Ausdehnungscoëfficienten:

Ohne Glasstäbe	Mit Glasstäben
0,3882	0,3896

Wenn die Gasverdichtung bei 100° C. als verschwindend betrachtet wird und $\frac{1}{n}$ den bei 0° C. verdichteten Antheil der ganzen Gasmasse bezeichnet, so findet man aus der Gleichung $\left(1 + \frac{1}{n}\right)$ 1,3882 = 1,3896 den Werth von $\frac{1}{n} = 0{,}00535$, und da das Gesammtvolumen des in der Röhre mit den Glasstäben enthaltenen Gases 29447 Cubikmillimeter betrug, so wurden auf 1 Quadratmillimeter Glasfläche 0,0008 Cubikmillimeter schwefliger Säure verdichtet. Regnault hat bei seiner Untersuchung über die Zusammendrückbarkeit der Gase gefunden, dass die Volumina der Luft, des Stickstoffgases und der Kohlensäure in rascherem Verhältniss abnehmen, als der Druck steigt; um die genannten Gase auf $^1/_{20}$ ihres anfänglichen Volumens zusammenzupressen, war eine Steigerung des Druckes respective auf das 19,7fache, das 19,8fache und das 16,7fache erforderlich. Obgleich sich in dem Grade dieser Abweichung eine Beziehung zu der Absorbirbarkeit der genannten Gase nicht verkennen lässt, so kann man doch nicht annehmen, dass in der Verdichtung der Gase an den Gefässwänden der hauptsächliche Grund jener Abweichung vom Mariotte'schen Gesetze zu suchen sei; denn beim Wasserstoffgase zeigte sich die umgekehrte Erscheinung; um es auf $^1/_{20}$ zu verdichten, bedurfte es bei diesem Gase eines 20,27fachen Druckes; und bei den erstgenannten Gasen beobachtete Regnault geringere Abweichungen bei niederem als bei hohem Druck. Da aber, von porösen Körpern wenigstens, bei niederer Pressung dem Volumen nach mehr Gas verdichtet wird als bei hoher, so hätte das Umgekehrte stattfinden müssen, wenn jene Abweichungen von der Gasverdichtung an den Wänden herrührte.

Sehr merklich wirkt die verdichtende Kraft der Wärme auf die Dampfspannung von Flüssigkeiten im gaserfüllten Raume in der Nähe des Maximums, wie z. B. folgende von Regnault beobachtete Spannungen des Aetherdampfes beweisen:

Temperatur C.	Spannkraft des Dampfes in der Luft	Spannkraft des Dampfes im leeren Raume	Unterschied
33,62°	705,09mm	726,0mm	20,9mm
30,97°	645,62	659,0	13,4
26,52°	552,67	559,2	6,5
22,83°	479,63	484,0	4,4
20,05°	429,69	433,9	4,2
19,99°	428,88	433,0	4,1
14,26°	337,71	341,0	3,3

Wenn nach plötzlicher Abkühlung des Ballons, worin die Dämpfe sich bildeten, eine constante Temperatur hergestellt wurde, beobachtete man den grössten Werth der Spannkraft für diese Temperatur, derselbe nahm aber, ohne dass die Temperatur sich änderte, noch mehrere Stunden lang ab. Ebenso beobachtete man nach plötzlicher Steigerung der Temperatur, wenn diese dann strenge auf gleicher Höhe erhalten wurde, noch mehrere Stunden lang eine Zunahme, ohne dass der nämliche Werth, wie im leeren Raume, von beiden Seiten her völlig erreicht wurde. Diese Thatsachen erklären sich aus dem Umstande, dass noch weit vom Maximum der Spannkraft der Dampf sich bereits

an den Gefässwänden als Thau abzusetzen beginnt. Darum kann er das Maximum erst dann erreichen, wenn eine dicke Schicht Flüssigkeit die Wände überzieht. Allein durch Herabfliessen geht fortwährend ein Theil dieser Flüssigkeit wieder verloren, so dass die Absorptionsfähigkeit der Wand niemals zur Sättigung gelangen kann. Diese stetig fortdauernde Ursache einer Erniedrigung der Dampfspannung ist nur im Augenblick einer Volumreduction ohne merkliche Wirkung. Im leeren Raume aber geht die Verdampfung rasch genug, um jeden Abgang durch die Anziehung der Wände sofort zu ersetzen, so dass das Maximum der Spannkraft bestehen bleibt.

Die Absorption der Gase durch Metalle ist noch wenig untersucht. Der Platinschwamm, welcher im Knallgasstrome glühend wird und die Gase entzündet, absorbirt, nach Henry, weder Sauerstoff noch Wasserstoff, und, nach Thénard, auch Ammoniakgas, salzsaures Gas und Schwefelwasserstoffgas nicht merklich, nach Magnus schweflige Säure zu $^1/_3$ seines Volumens. Dagegen saugt der Platinmohr (Platinschwarz), wenn er nach anhaltendem Kochen mit Wasser im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet wurde, mit solcher Begierde Luft, namentlich aber Sauerstoffgas ein, dass er sich bis zum Glühen erhitzt. Er ist, wenn nicht besondere Vorkehrungen getroffen werden, immer mit Sauerstoffgas beladen. Wenn er aber, nach Döbereiner, durch Behandeln mit wässeriger Ameisensäure, welche dabei in Kohlensäure übergeht, von Sauerstoffgas befreit wurde, saugt er von diesem Gase 250 Volumina ein, und damit beladen nimmt er Ammoniakgas, Wasserstoffgas und andere brennbare Gase in grosser Menge auf und erhitzt sich bis zum Glühen. Weingeistdämpfe, welche unter diesen Umständen ebenfalls in grosser Menge eingesogen werden, verwandeln sich in Essigsäure.

Uebrigens hat, nach Faraday, selbst eine glatte Platinfläche, wenn sie vorher von allen anhängenden Substanzen völlig gereinigt wurde, obgleich sie Sauerstoffgas und Wasserstoffgas einzeln nicht merklich verdichtet, das Vermögen, ein Gemenge dieser Gase augenblicklich zu Wasser zu vereinigen. Dass indessen Metalloberflächen nicht als vollkommen dicht gelten können, dürfte aus den Versuchen von Louyet hervorgehen, wonach Platinschwamm, in mehrere Lagen Gold- oder Silberblatt eingehüllt, im Knallgasstrome glühend wird.

Die Erfahrungen über die Verdichtung von Gasen und Dämpfen an der Oberfläche starrer Körper erklären sehr einfach die Entstehung der Hauchbilder, welche ihr Entdecker von der Wirkung unsichtbarer Lichtstrahlen ableiten wollte, während Waidele sie auf ihren wahren Grund zurückgeführt hat. Das Putzen der Silberplatten zum Behufe der Anfertigung Daguerre'scher Lichtbilder hat nicht nur den Zweck, anhängende Verunreinigung von starrer und tropfbarflüssiger Aggregatform zu entfernen, sondern auch die Platte möglichst von der auf ihr verdichteten Gas- und Dampfschicht zu befreien. Darum erhält man weit empfindlichere Platten, wenn man sie unmittelbar vor dem Jodiren mit frisch geglühtem Tripel putzt, als wenn man hierzu solchen Tripel verwendet, welcher längere Zeit, wenn auch an trockener Luft, gestanden hat. Die Theilchen des frisch geglühten Tripels haben sehr dünne Gasatmosphären und nehmen von der Silberplatte den grössten Theil der adhärirenden Luft weg, wogegen an der Luft gestandener Tripel gerade die umgekehrte Wirkung hat. Ungleich grös-

ser als auf die Lichtbilder ist aber der Einfluss dieser beiden Behandlungsweisen auf die Hauchbilder, und bekanntlich benutzen die Künstler den Hauch als ein charakteristisches Merkmal einer gut präparirten Platte. Eine Platte, welche mit geglühtem Tripel geputzt, den blauen Hauch zeigt, giebt, wenn sie einige Stunden an der Luft gestanden, oder wenn sie mit ungeglühtem Tripel geputzt oder gar mit an der Luft gesättigtem Kohlenpulver bestäubt wurde, den braunen Hauch.

Reinigt man eine Silberplatte so gut als möglich, bestreut dann die eine Hälfte mit frisch geglühtem, die andere mit Kohlenpulver, welches zuvor mit Kohlensäure gesättigt wurde, und kehrt nach zwei Minuten alles Pulver weg, so zeigt die erste Hälfte den blauen, die zweite den braunen Hauch. Wenn man auf letztere einen Stengel von ausgeglühter Buxbaumkohle, in welche eine beliebige Figur eingeschnitten ist, aufsetzt, so zeigt sich nach einiger Zeit das Bild des Stempels in blauem Hauch. Quecksilberdämpfe setzen sich auf all den Stellen vorzugsweise in bemerkbarer Menge ab, welche von der anhaftenden Atmosphäre möglichst befreit sind. Daher man durch sie die Hauchbilder fixiren kann. Hat man einen Stahlstempel mit einer Atmosphäre versehen und auf eine reine Silberplatte aufgesetzt, so erhält man durch Quecksilberdämpfe ein negatives Bild, da sich dieselben vorzugsweise auf die vom Stempel nicht berührten Theile niederschlagen. Hatte man dagegen der Platte eine Atmosphäre gegeben und den Stempel gereinigt, so erhält man ein positives Bild. Dagegen entsteht gar kein deutliches Bild, wenn entweder Platte und Stempel möglichst vollkommen von ihren Atmosphären befreit oder möglichst vollständig mit gleichartigen Atmosphären versehen wurden. Die Bilder, welche auf Glasflächen durch ihnen dicht gegenüberliegende Druckschrift, Kupferstiche und dergleichen entstehen, beruhen ohne Zweifel auf ähnlichen Gründen.

Niepce de St. Victor fand, dass Joddämpfe sich auf den Strichen von Kupferstichen, Zeichnungen und dergleichen verdichten, sei es, dass diese aus Druckerschwärze, gummifreier Dinte, Tusche oder Mennige bestehen. Legt man das jodirte Blatt alsdann auf ein Papier, eine Platte von Glas, Porcellan oder Elfenbein, welche mit einem Stärkeüberzug versehen sind, so druckt sich die Zeichnung in blauer, violetter oder rother Färbung von Jodstärke ab. — Es ist hier nicht der Ort, alle die Fälle aufzuführen, in welchen die Verdichtung von Dämpfen an starren Oberflächen, den verschiedenen Methoden der Photographie und der Vervielfältigung von Kupferstichen und dergleichen Dienste leistet.

Absorption von Gasen und Dämpfen durch tropfbarflüssige Körper.

Die Erscheinungen der Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten lassen präcisere experimentelle Bestimmungen zu, weil es möglich ist, die absorbirende Substanz in chemisch und physikalisch bestimmt definirten Verhältnissen darzustellen, während bei den starren Substanzen die besondere Beschaffenheit der Oberfläche und die Dishomogenität der Masse zu grossen Schwankungen in den Beobachtungsresultaten Veranlassung geben musste. Die Erforschung der Gesetzmässigkeiten, welche bei der Gasabsorption durch Flüssigkeiten herrschen, bietet aber

ein besonderes Interesse wegen der Folgerungen, welche sich daraus rücksichtlich des Gasgehaltes der aus verschiedenen Tiefen hervortretenden Quellen und desjenigen der meteorischen Niederschläge der Bodenfeuchtigkeit und der die Erdoberfläche bedeckenden Gewässer, sowie rücksichtlich des Einflusses ziehen lassen, welchen dieser Gasgehalt auf das vegetative und animalische Leben äussert. Auch der Gasgehalt der Säfte im Pflanzen- und Thierkörper selbst führt zu wichtigen Aufschlüssen über die Lebenserscheinungen.

Im Jahre 1803 hat Henry aus Versuchen über die Absorption der Kohlensäure, des Schwefelwasserstoff-, Sauerstoff-, Stickstoff- und Stickoxydulgases durch Wasser den Schluss gezogen, dass bei unveränderter Temperatur von diesen Gasen immer gleiche Volumina absorbirt werden, welches auch der auf ihnen lastende Druck sei, dass also die Gewichtsmenge absorbirten Gases dem Drucke proportional sei. Saussure, welchem man so viele werthvolle Beobachtungen über die Gasabsorption durch Flüssigkeiten verdankt, hat jenes schöne Gesetz für die Absorption der Kohlensäure durch Wasser, durch Terpentinöl und Lavendelöl, sowie der schwefligen Säure durch Wasser bestätigt. Von Dalton rührt bekanntlich der Satz, welcher sich seitdem in zahlreichen physikalischen Erscheinungen in voller Strenge bewährt hat, dass von zwei Gasen, welche nicht chemisch auf einander wirken, jedes in dem von dem anderen erfüllten Raume wie in einem leeren Raume sich verbreitet, und dass ihre Spannkräfte sich einfach summiren. Werden v Volumina des einen Gases mit v' Volumina des anderen, beide unter dem Druck P abgemessen, so vereinigt, dass sie das Volum $v + v'$ einnehmen, so ist der Druck noch $= P$; aber beide Gase sind in dem Raume gleichmässig verbreitet. Die Spannung des ersteren ist nunmehr: $p = \frac{v}{v + v'} P$, die des zweiten: $p' = \frac{v'}{v + v'} P$. Wäre jedes der beiden Gase auf die Einheit des Volumens comprimirt, so übte das erste einen Druck vP, das zweite einen Druck $v'P$ aus, und wenn beide vereint auf die Volumeinheit comprimirt würden, nähme der Druck auf $vP + v'P$ zu, wenigstens innerhalb der Gränzen, innerhalb deren das Mariotte'sche Gesetz Gültigkeit hat, und unter der Voraussetzung, dass jede Temperaturänderung vermieden wird.

Auf das Henry'sche Gesetz und das zuletzt entwickelte, von Dalton selbst herrührende hat dieser Physiker eine umfassende Theorie der Gasabsorption durch Flüssigkeiten gegründet. Dieselbe begreift alle Fälle der Absorption einfacher Gase, sowohl im unbegränzten Gasraume, wo die Spannung des Gases durch die Absorption selbst nicht geändert wird, als im begränzten Raume, wo die schliesslich eintretende Spannung, also auch die Menge des von der Volumeinheit der Flüssigkeit absorbirten Gases von dem Raumverhältniss der Flüssigkeit und des Gases beim Beginn der Absorption abhängt. Sie begreift ebenso alle Fälle der Absorption von Gasgemengen, sowohl bei unbegränztem Gasraume, wo das relative Mengenverhältniss der Gase durch die Absorption nicht geändert werden kann, als im begränzten, wo die schliessliche Zusammensetzung des Gasrückstandes, die Pressungen, unter welchen die einzelnen Gemengtheile stehen, und somit die durch die Flüssigkeitseinheit von den einzelnen Gasen aufgenommenen Mengen nicht allein von der absoluten Absorptionsfähigkeit und der anfänglichen

Zusammensetzung des Gasgemenges, sondern wiederum auch von dem Raumverhältniss der absorbirenden Flüssigkeit und des Gasgemenges abhängig sind. Diese scharfsinnige Theorie hatte bis in die neueste Zeit nur wenige und dazu unvollkommene experimentelle Bestätigungen und diese allein durch Saussure's Versuche gefunden. Aber diese Lücke ist im Jahre 1855 von Bunsen, sowie von einigen seiner Schüler, insbesondere von Pauli, Carius, Schönfeld und Roscoe, in sehr befriedigender Weise ausgefüllt worden. Zugleich hat die Bestimmung der absoluten Absorptionsmengen einen ungleich höheren Grad von Genauigkeit erhalten. Es wird daher gerechtfertigt sein, wenn wir anstatt des von Henry angewendeten, von Gay-Lussac und Magnus verbesserten Messapparates das Absorptiometer Bunsen's, sowie dessen Methode der Messung beschreiben, wenn wir von den älteren Beobachtungsresultaten, insbesondere den zahlreichen von Saussure gemachten Bestimmungen absehen, um statt dessen die von den obengenannten Chemikern gefundenen Absorptionswerthe ausführlicher mitzutheilen, wenn wir endlich die Erörterung der Dalton'schen Theorie, soweit sie erforderlich erscheint, an die neueren Beobachtungsresultate anknüpfen, um nachzuweisen, wie das Henry'sche Gesetz durch dieselben beseitigt wird. Da indessen bei diesen neueren Messungen nur erst Wasser und absoluter Alkohol als Absorptionsflüssigkeiten angewendet wurden, theilen wir aus Saussure's Resultaten die nachfolgende Tafel mit, welche zeigt, in welch verschiedenem Grade Kohlensäure von verschiedenen Flüssigkeiten aufgenommen wird.

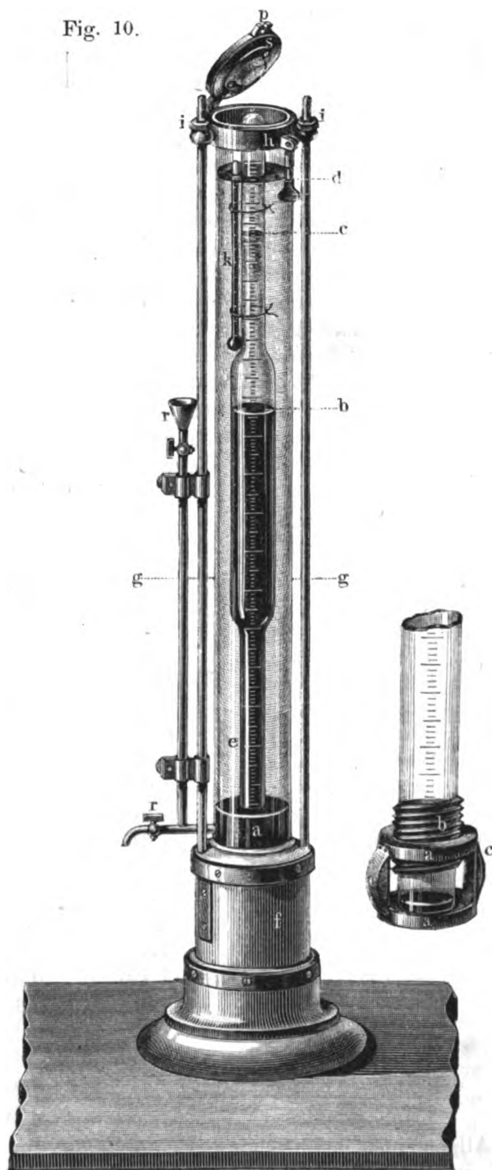
Bei 18° C. absorbirte 1 Volumen	vom specif. Gewicht	Volumina Kohlensäuregas
Alkohol	0,803	2,60
Aether	0,727	2,17
Lavendelöl	0,88	1,91
Thymianöl	0,89	1,88
Weingeist	0,84	1,87
Petroleum	0,784	1,69
Terpentinöl	0,86	1,66
Leinöl	0,94	1,56
Olivenöl	0,915	1,51
Wasser	1,000	1,06
Salmiaklösung	1,078	0,75
Gummilösung	1,092	0,75
Lösung von Zucker	1,104	0,72
" Alaun	1,047	0,70
" schwefelsaurem Kali	1,077	0,62
" Chlorkalium	1,168	0,61
" schwefels. Natron	1,105	0,58
" salpetersaurem Kali	1,139	0,57
" salpeters. Natron	1,206	0,45
" Schwefelsäure	1,84	0,45
" Weinsäure	1,285	0,41
" Chlornatrium	1,212	0,329
" Chlorcalcium	1,402	0,261

Im Allgemeinen nehmen diese Flüssigkeiten um so mehr von dem Gase auf, je geringer ihr specifisches Gewicht ist. Alle Flüssigkeiten, welche dichter sind als Wasser, nehmen weniger, alle welche speci-

fisch leichter sind als Wasser, mehr Kohlensäure auf als dieses. De noch darf man dieses Resultat nur als im Allgemeinen gültig ansehe Alkohol z. B. absorbirt, ungeachtet er specifisch schwerer ist a Aether, doch mehr Kohlensäure als dieser.

In der Beschreibung des Absorptiometers und seines Gebrauch folgen wir Bunsen selbst[1]): Das in Millimeter getheilte und cal brirte Absorptionsrohr *ee*, Fig. 10, ist an seinem unteren, offenen En

Fig. 10.



[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII, S. 10.

mit einer aufgekitteten, in die Schraubenmutter des kleinen Stuhles *aa* passenden Schraubenhülse *b* versehen, vermittelst deren man das offene Ende des Rohrs gegen die mit vulcanisirtem Kautschuk überzogene Bodenplatte des Stuhles schrauben und dadurch verschliessen kann. Der Stuhl ist so in den Fuss *f* eingefalzt, dass er in demselben auf- und niedergleiten, sich aber nicht um seine Axe drehen kann, so dass man hierdurch in den Stand gesetzt ist, die Absorptionsröhre durch eine geringe Axendrehung nach links oder rechts zu öffnen oder zu verschliessen. Der äussere Glascylinder, welcher zur Aufnahme des die Absorptionsröhre behufs der Herstellung constanter Temperaturen umgebenden Wassers dient, ist in den Fuss *f* und die obere eiserne Fassung *k* nicht eingekittet, sondern nur mit abgeschliffenen Rändern, auf welchen Ringe von vulcanisirtem Kautschuk liegen, gegen beide mittelst Schrauben angepresst. Das Thermometer *c* giebt die Temperatur des Wassers an. Die Röhren *rr* dienen zum Eingiessen und Ablassen von Quecksilber, um das Niveau des letzteren im inneren Rohre beliebig erhöhen und erniedrigen, also den Druck beliebig modificiren zu können. Der Deckel, welcher mittelst einer Schraube luftdicht gegen die obere Fassung gepresst werden kann, trägt in der Mitte seiner unteren Fläche eine fingerhohe eiserne Hülse, über welche eine den ganzen Deckel bekleidende Kautschukplatte ausgespannt ist. Dieselbe dient als federnde Widerlage, gegen welche sich beim Schliessen des Deckels der Kopf des Absorptionsrohres so weit einpresst, dass dasselbe in seiner Lage festgehalten wird, wie stark man auch den ganzen Apparat zur Beförderung der Absorption schütteln möge. — Um einen Absorptionsversuch anzustellen, lässt man zunächst ein schickliches Volumen des zu prüfenden Gases in das mit Quecksilber gefüllte in einer Quecksilberwanne stehende Absorptionsrohr treten. Als Beispiel der Messungen, welche zur Berechnung des Absorptionscoëfficienten erforderlich sind, diene folgende Absorption des Stickstoffgases durch Wasser bei 19° C. Man beobachtet zunächst:

Das untere Quecksilberniveau im äusseren Cylinder .	$a =$	428,6mm
Das obere Quecksilberniveau im Absorptionsrohr . .	$b =$	124,1 „
Barometerstand	$p =$	746,9 „
Temperatur des Absorptiometers	$t =$	19,2°
Temperatur des Barometers	$\tau =$	19,0°

Alsdann bringt man ein angemessenes Volumen völlig luftfreien Wassers unter dem Quecksilberspiegel der Wanne zu dem Gase, verschliesst das Absorptionsrohr mit dem Stuhle und senkt es in den am Boden mit Quecksilber und darüber mit Wasser von constant gehaltener Temperatur gefüllten weiteren Glascylinder. Nachdem man das Absorptionsrohr durch eine kleine Drehung um seine Axe geöffnet und dadurch den inneren und äusseren Druck ins Gleichgewicht gesetzt hat, verschliesst man dasselbe wieder und schüttelt etwa eine Minute lang auf das Heftigste. Der Wechsel von Oeffnen, Schliessen und Schütteln wird so lange wiederholt, bis beim abermaligen Oeffnen keine Volumänderung am Gase mehr bemerkbar ist. Nun folgen die weiteren Beobachtungen:

Unteres Quecksilberniveau im äusseren Cylinder . .	$a' =$	352,2mm
Oberes Quecksilberniveau im Absorptionsrohre . .	$b' =$	350,7 „
Oberes Wasserniveau im Absorptionsrohre	$c' =$	65,5 „
Oberes Wasserniveau im äusseren Cylinder	$d' =$	8,0 „

Barometerstand . . . . $p' = 746{,}3^{mm}$
Temperatur des Absorptiometers . . . . $t' = 19{,}0^0$
Temperatur des Barometers . . . . $\tau' = 18{,}9^0$

Aus den Beobachtungen vor der Absorption ergiebt sich, nachdem die Quecksilbersäule im Absorptionsrohr $a - b = 299{,}5^{mm}$ auf 0° C. reducirt und sammt der Dampftension bei $19{,}2^0 = 16{,}6^{mm}$ an dem gleichfalls auf 0° C. reducirten Barometerstande in Abzug gebracht ist, der Druck des trockenen Stickstoffgases vor der Absorption:

$$P = 744{,}4 - 298{,}5 - 16{,}6 = 429{,}3^{mm}.$$

Ferner ist das nach der Calibrirung corrigirte, auf 0° C. reducirte Gasvolumen vor der Absorption $V = 32{,}608$. Der auf 0° C. reducirte Barometerstand nach der Absorption ist $\delta = 743{,}8^{mm}$, die auf 0° C. reducirte Quecksilbersäule im Absorptionsrohr $= 1{,}5^{mm}$, die Wassersäule in demselben $= 285{,}2^{mm}$, die Wassersäule im äusseren Cylinder $= 344{,}2^{mm}$, folglich die zum Barometerstande zu addirende Wassersäule $= 344{,}2 - 285{,}2 = 59{,}0^{mm}$, und in Quecksilberdruck verwandelt $= 4{,}4^{mm}$, die abzuziehende Dampftension $= 16{,}3$, mithin der Druck des unabsorbirt gebliebenen Stickstoffgases:

$$P' = 743{,}8 + 4{,}4 - 1{,}5 - 16{,}3 = 730{,}5^{mm}.$$

Das am Theilstrich $c' = 65{,}5$ abgelesene, nach der Calibrirung corrigirte, auf 0° C. reducirte Gasvolumen war $V' = 16{,}522$; endlich das absorbirende Wasservolumen, aus den nach der Calibrirung corrigirten Ablesungen $b' = 350{,}7$ und $c' = 65{,}5$ berechnet, $h' = 182{,}37$ Einheiten.

Unter dem Absorptionscoëfficienten versteht man das auf 0° C. und $0{,}760^{mm}$ Quecksilberdruck reducirte Gasvolumen, welches von der Volumeinheit einer Flüssigkeit unter dem Quecksilberdruk von $0{,}760^{mm}$ absorbirt wird. Dieser Coëfficient kann aus den oben erhaltenen Grössen P, V, P', V' und h' berechnet werden. Die auf $0{,}760^{mm}$ reducirten Volumina des Stickstoffgases vor und nach der Absorption sind nämlich $\frac{VP}{0{,}760}$ und $\frac{V'P'}{0{,}760}$, also ist die unter dem Drucke P' absorbirte Gasmenge $\frac{VP}{0{,}760} - \frac{V'P'}{0{,}760}$. Unter dem Quecksilberdruck $0{,}760^{mm}$ würde, vorausgesetzt, dass das Henry'sche Gesetz anwendbar ist, im Verhältniss $\frac{0{,}760}{P'}$ mehr Gas absorbirt worden sein, also das Volumen $\frac{VP}{P'} - V'$. Hieraus folgt der Absorptionscoëfficient

$$\alpha = \frac{1}{h'}\left(\frac{VP}{P'} - V'\right) \quad . \quad . \quad (1).$$

also für das Stickstoffgas im obigen Beispiele bei 19° C.:

$$\alpha = \frac{1}{182{,}37}\left(\frac{32{,}608 \; . \; 429{,}3}{730{,}5} - 16{,}522\right) = 0{,}01448.$$

Da die Genauigkeit dieser Bestimmungen wesentlich davon abhängt, dass das Wasser vor der Absorption völlig von Luft befreit war, so lässt Bunsen dasselbe, nachdem es Stunden lang auf das Heftigste kochte, noch kochend in eine Arzeneiflasche treten, deren

Hals zur Spitze ausgezogen ist. Auf diese Spitze wird ein Kautschukröhrchen befestigt, und sie wird, nachdem das Wasser noch etwa eine halbe Stunde in der Flasche gekocht hat, dicht hinter der Kautschukröhre, welche man während dessen durch Zusammenpressen mit den Fingern verschlossen hält, abgeschmolzen. Will man das so von Luft befreite Wasser, welches wie ein Pulshammer gegen die Wände des Glases anschlagen muss, zur Absorption benutzen, so bricht man die mit etwas Sublimatwasser befeuchtete Spitze unter Queksilber ab und lässt das Wasser unmittelbar in das Observationsrohr treten.

Die folgenden Resultate, welche die Absorptionscoëfficienten einer grossen Anzahl von Gasen für Wasser und Alkohol und für die Temperaturen von 0° bis 20°, 25° oder 40° C. enthalten, sind bei weitem zum grössten Theile nach dem beschriebenen Verfahren mittelst des Absorptiometers gefunden. Bei Chlor und Schwefelwasserstoffgas war dasselbe nicht anwendbar, weil sich diese Gase über Quecksilber nicht behandeln lassen. Bei der schwefligen Säure erschien die Gewichtsanalyse vorzüglicher, weil dieses Gas in ungleich grösserer Menge aufgenommen wird als die übrigen, und weil in Folge dieses Umstandes die Absorptionsflüssigkeiten ihr Volumen durch die Absorption selbst so merklich ändern, dass diese Aenderung nicht wie bei den übrigen Gasen bei Berechnung des Absorptionscoëfficienten ausser Acht gelassen werden kann. Bei einigen Gasen, wie bei dem Sauerstoffgas und der atmosphärischen Luft wurde der Absorptionscoëfficient für Wasser zwar mit dem Absorptiometer, jedoch auf indirectem Wege bestimmt. Wir werden auf diesen Umstand nach Mittheilung der Resultate zurückkommen.

Bei denjenigen Gasen, bei welchen sich der Absorptionscoëfficient innerhalb des untersuchten Temperaturintervalles nicht als constant erwies, genügte eine Interpolationsformel von der Form:

$$\alpha = A + B \cdot t + C \cdot t^2,$$

um die Resultate mit hinreichender Annäherung an die Beobachtungen wiederzugeben.

1. Stickstoffgas

in Wasser (0° bis 20° C.) $\alpha = 0{,}020346 - 0{,}00053887 \cdot t + 0{,}000011156 \cdot t^2$

in Alkohol (0° bis 25° C.) $\alpha' = 0{,}126338 - 0{,}0004180 \cdot t + 0{,}0000060 \cdot t^2$

in Wasser				in Alkohol			
0°	0,02035	12°	0,01549	0°	0,12634	14°	0,12166
2	0,01932	14	0,01500	2	0,12553	16	0,12119
4	0,01838	16	0,01458	4	0,12476	18	0,12076
6	0,01752	18	0,01426	6	0,12405	20	0,12038
8	0,01675	20	0,01403	8	0,12338	22	0,12005
10	0,01607			10	0,12276	24	0,11976
				12	0,12219	25	0,11964

2. Wasserstoffgas

in Wasser (0° bis 20° C.); $\alpha = 0{,}0193$, constant.

in Alkohol (0° bis 25° C.); $\alpha = 0{,}06925 - 0{,}0001487 \cdot t + 0{,}0000010 \cdot t^2$

in Alkohol

0°	0,06925	8°	0,06813	16°	0,06713	24°	0,06626
2	0,06896	10	0,06786	18	0,06690	25	0,06616
4	0,06867	12	0,06761	20	0,06668		
6	0,06839	14	0,06737	22	0,06646		

3. Sauerstoffgas

in Wasser (0° bis 20° C.); $\alpha = 0{,}41150 - 0{,}00108986 . t + 0{,}000022563 . t^2$
in Alkohol (0° bis 25° C.); $\alpha = 0{,}28397$, constant.

in Wasser

0°	0,04114	6°	0,03544	12°	0,03133	18°	0,02884
2	0,03907	8	0,03389	14	0,03034	20	0,02838
4	0,03717	10	0,03250	16	0,02949		

4. Atmosphärische Luft

in Wasser (0° bis 20° C.); $\alpha = 0{,}247064 - 0{,}000654358 . t + 0{,}0000135469 . t^2$

in Wasser

0°	0,02471	6°	0,02128	12°	0,01882	18°	0,01732
2	0,02345	8	0,02034	14	0,01822	20	0,01704
4	0,02232	10	0,01953	16	0,01771		

5. Kohlenoxydgas

in Wasser (0° bis 20° C.); $\alpha = 0{,}032874 - 0{,}00081632 . t + 0{,}000016421 . t^2$
in Alkohol (0° bis 25° C.); $\alpha = 0{,}20443$, constant.

in Wasser

0°	0,032874	6°	0,028567	12°	0,025443	18°	0,023501
2	0,031307	8	0,027394	14	0,024664	20	0,023116
4	0,029872	10	0,026353	16	0,024017		

6. Kohlensäure

in Wasser (0° bis 20° C.); $\alpha = 1{,}7967 - 0{,}07761 . t + 0{,}0016424 . t^2$
in Alkohol (0° bis 25° C.); $\alpha = 4{,}32955 - 0{,}093950 . t + 0{,}0012400 . t^2$

in Wasser				in Alkohol			
0°	1,7967	12°	1,1018	0°	4,3295	14°	3,2573
2	1,6481	14	1,0321	2	4,1466	16	3,1438
4	1,5126	16	0,9753	4	3,9736	18	3,0402
6	1,3901	18	0,9318	6	3,8105	20	2,9465
8	1,2809	20	0,9014	8	3,6573	22	2,8628
10	1,1847			10	3,5140	24	2,7890
				12	3,3807	25	2,7558

7. Grubengas

in Wasser (0° bis 20° C); $\alpha = 0{,}05449 - 0{,}0011807 . t + 0{,}000010278 . t^2$
in Alkohol (0° bis 25° C.); $\alpha = 0{,}522586 - 0{,}0028655 . t + 0{,}0000142 . t^2$

in Wasser				in Alkohol			
0°	0,05449	12°	0,04180	0°	0,52259	14°	0,48525
2	0,05217	14	0,03997	2	0,51691	16	0,48037
4	0,04993	16	0,03823	4	0,51135	18	0,47561
6	0,04778	18	0,03657	6	0,50590	20	0,47096
8	0,04571	20	0,03499	8	0,50057	22	0,46642
10	0,04372			10	0,49535	24	0,46199
				12	0,49024	25	0,45982

8. Oelbildendes Gas

in Wasser (0° bis 20° C.); $\alpha = 0{,}25629 - 0{,}00913631 . t + 0{,}000188108 . t^2$
in Alkohol (0° bis 25° C.); $\alpha = 3{,}594984 - 0{,}0577162 . t + 0{,}0006812 . t^2$

in Wasser

0°	0,2563	12°	0,1737
2	0,2388	14	0,1652
4	0,2227	16	0,1583
6	0,2082	18	0,1528
8	0,1952	20	0,1488
10	0,1837		

in Alkohol

0°	3,5950	14°	2,9205
2	3,4823	16	2,8459
4	3,3750	18	2,7768
6	3,2732	20	2,7131
8	3,1768	22	2,6549
10	3,0859	24	2,6022
12	3,0005	25	2,5778

9. Stickoxydulgas

in Wasser (0° bis 25° C.); $\alpha = 1{,}30521 - 0{,}0453620 . t + 0{,}00068430 . t^2$

in Alkohol (0° bis 25° C.); $\alpha = 4{,}17805 - 0{,}0698160 . t + 0{,}0006090 . t^2$

in Wasser

0°	1,3052	14°	0,8034
2	1,2172	16	0,7535
4	1,1346	18	0,7090
6	1,0575	20	0,6700
8	0,9858	22	0,6364
10	0,9196	24	0,6082
12	0,8588	25	0,5962

in Alkohol

0°	4,1780	14°	3,3200
2	4,0409	16	3,2169
4	3,9085	18	3,1187
6	3,7811	20	3,0253
8	3,6585	22	2,9368
10	3,5408	24	2,8532
12	3,4279	25	2,8133

10. Stickoxydgas

in Alkohol (0° bis 25° C.); $\alpha = 0{,}31606 - 0{,}0034870 . t + 0{,}0000490 . t^2$

in Alkohol

0°	0,31606	8°	0,29180	16°	0,27281	24°	0,26060
2	0,30928	10	0,28609	18	0,26917	25	0,25951
4	0,30290	12	0,27685	20	0,26592		
6	0,29690	14	0,27281	22	0,26306		

11. Chlorgas

in Wasser (10° bis 40° C.); $\alpha = 3{,}0361 - 0{,}046196 . t + 0{,}0001107 . t^2$

in Wasser

10°	2,5852	18°	2,2405	26°	1,9099	34°	1,5934
12	2,4977	20	2,1565	28	1,8295	36	1,5166
14	2,4111	22	2,0734	30	1,7499	38	1,4406
16	2,3253	24	1,9912	32	1,6712	40	1,3655

12. Schweflige Säure

in mit Gas gesättigtem Wasser

(von 0° bis 19° C.); $\alpha_1 = 68{,}861 - 1{,}87025 . t + 0{,}01225 . t^2$

(von 20° bis 40° C.); $\alpha_1 = 60{,}952 - 1{,}38898 . t + 0{,}00726 . t^2$

in reinem Wasser

(von 0° bis 20° C.); $\alpha = 79{,}789 - 2{,}6077 . t + 0{,}029349 . t^2$

(von 21° bis 40° C.); $\alpha = 75{,}182 - 2{,}1716 . t + 0{,}01903 . t^2$

in mit Gas gesättigtem Wasser

0°	68,861	22°	33,910
2	65,169	24	31,800
4	61,576	26	29,748
6	58,080	28	27,754
8	54,683	30	25,819
10	51,383	32	23,942
12	48,182	34	22,122
14	45,079	36	20,361
16	42,073	38	18,658
18	39,165	40	17,013
20	36,206		

in reinem Wasser

0°	79,789	22°	36,617
2	74,691	24	34,026
4	69,828	26	31,584
6	65,200	28	29,314
8	60,805	30	27,161
10	56,647	32	25,178
12	52,723	34	23,347
14	49,033	36	21,668
16	45,578	38	20,141
18	42,360	40	18,766
20	39,374		

in mit Gas gesättigtem Alkohol
(von 0° bis 25° C.); $\alpha_1 = 216,4005 - 8,8380 \, . \, t + 0,14200 \, . \, t^2$
Dichte der gesättigten Lösung
(von 0° bis 25° C.); $s = 1,11937 - 0,0140909 \, . \, t + 0,0002570 \, . \, t^2$
in reinem Alkohol
(von 0° bis 25° C.); $\alpha = 327,798 - 16,84370 \, . \, t + 0,806600 \, . \, t^2$

Temperatur	in der mit Gas gesättigten Lösung	Dichte der gesättigt. Lösung	Gasgehalt in reinem Alkohol
0°	216,40	1,1194	327,80
2	199,29	1,0922	295,34
4	183,32	1,0671	265,33
6	168,48	1,0441	237,77
8	154,78	1,0231	212,67
10	142,22	1,0042	190,02
12	130,79	0,9873	169,82
14	120,50	0,9725	152,08
16	111,34	0,9597	136,79
18	103,32	0,9490	123,95
20	96,44	0,9404	113,56
22	90,69	0,9338	105,63
24	86,08	0,9292	100,15
25	84,20	0,9277	98,33

13. Schwefelwasserstoffgas

in Wasser (0° bis 40° C.); $\alpha = 4,3706 - 0,083687 \, . \, t + 0,0005213 \, . \, t^2$

0°	4,3706	10°	3,5858	20°	2,9053	30°	2,3290
2	4,2053	12	3,4415	22	2,7817	32	2,2262
4	4,0442	14	3,3012	24	2,6623	34	2,1277
6	3,8872	16	3,1651	26	2,5470	36	2,0332
8	3,7345	18	3,0331	28	2,4357	38	1,9430
						40	1,8569

in Alkohol (0° bis 25° C.); $\alpha = 17,891 - 0,655980 \, . \, t + 0,0066100 \, . \, t^2$

0°	17,891	8°	13,066	16°	9,088	24°	5,955
2	16,606	10	11,992	18	8,225	25	5,623
4	15,373	12	10,971	20	7,415		
6	14,193	14	10,003	22	6,659		

14. Aethylgas

in Wasser (0° bis 20°); $\alpha = 0,031474 - 0,0010449 \, . \, t + 0,000025066 \, . \, t^2$

0°	0,03147	6°	0,02613	12°	0,02257	18°	0,02084
2	0,02947	8	0,02474	14	0,02179	20	0,02065
4	0,02770	10	0,02355	16	0,02121		

15. Methylgas

in Wasser (0° bis 20° C.); $\alpha = 0,0871 - 0,0033242 \, . \, t + 0,0000603 \, . \, t^2$

0°	0,0871	6°	0,0693	12°	0,0559	18°	0,0468
2	0,0807	8	0,0644	14	0,0524	20	0,0447
4	0,0748	10	0,0599	16	0,0493		

Einige Gase, welche in vorstehender Uebersicht nicht enthalten sind, werden in noch grösserer Menge absorbirt als die schweflige Säure. So nimmt 1 Volumen Wasser auf:

	nach Thomson bei 16° C.	nach Davy bei 10° C.
Chlorwasserstoffgas .	516 Volumina	480 Volumina
Ammoniakgas . . .	780 Volumina	670 Volumina

Nach Wurtz werden von 1 Volumen Wasser 1040 Volumina Methylamingas bei 12° C., 959 Volumina dieses Gases bei 25° C. aufgenommen.

Wir fügen zum näheren Verständniss der vorstehenden werthvollen Beobachtungsresultate noch einige Bemerkungen hinzu. Bei den Absorptionsversuchen mit reinem Sauerstoffgase bildete sich, auch nachdem das Quecksilber so weit von fremden Metallen gereinigt war, als dies durch wiederholtes, längeres Behandeln mit concentrirter Salpetersäure möglich ist, eine schwarze Trübung, welche bei fortgesetztem Schütteln zunahm und den Absorptionscoëfficienten des Gases immer grösser werden liess. Bunsen bestimmte daher den Absorptionscoëfficienten des Sauerstoffgases indirect, indem er Luft, welche vorher von Kohlensäure und Ammoniak völlig befreit war, längere Zeit durch ausgekochtes Wasser leitete; bezeichnen O und N die in der Raumeinheit atmosphärischer Luft enthaltenen Antheile von Sauerstoffgas und Stickstoffgas, α_o und α_n die Absorptionscoëfficienten beider Gase, V das ganze unter dem Druck P aufgenommene Volumen, so sind die von jedem der Gase aufgenommenen Volumina ausgedrückt durch:

$$V_o = \frac{\alpha_o P . O . V}{0,760 (N + O)} \qquad V_n = \frac{\alpha_n P . N . V}{0,760 . (N + O)}$$

und man erhält hieraus durch Division $\alpha_o = \alpha_n . \frac{N . V_o}{O . V_n}$.

$\frac{N}{O}$ ist eine bekannte Grösse $= \frac{0,7904}{0,2096}$, und $\frac{V_o}{V_n}$ leitete Bunsen aus der eudiometrischen Analyse der von dem Wasser aufgenommenen Luft her, welche er aus demselben wieder gewann. Versuche bei 1° C., bei 13° C. und bei 23° C. gaben eine übereinstimmende Zusammensetzung, nämlich $\frac{V_o}{V_n} = \frac{34,91}{65,09}$, und hieraus berechnet sich der Absorptionscoëfficient des Sauerstoffgases $\alpha_o = 2,0225\ \alpha_n$, und derjenige der atmosphärischen Luft: $\alpha = 0,2096 . \alpha_o + 0,7904 . \alpha_n$. Nur bei den Versuchen mit schwefliger Säure war die Volumvergrösserung der absorbirenden Flüssigkeit so merklich, dass die auf das Volumen der gesättigten Lösungen bezogenen Coëfficienten nicht als identisch gelten konnten mit den auf die Volumeinheit der reinen Absorptionsflüssigkeit bezogenen Coëfficienten. Es wurde daher durch besondere Versuche die Raumvergrösserung ausgemittelt und daraus die specifischen Gewichte der gesättigten Lösungen bei verschiedenen Temperaturen abgeleitet. Es war dann nicht schwer, die wahren Absorptionscoëfficienten aus den scheinbaren durch Rechnung zu finden. Ausser dem in obiger Uebersicht enthaltenen Resultate dieser Versuche theilen wir noch die folgenden mit:

Dichte des mit schwefliger Säure gesättigten Wassers

0° C.	10° C.	20° C.	40° C.
1,06091	1,05472	1,02386	0,95548

In 1 Vol. mit schwefliger Säure gesättigten Alkohols sind gleichzeitig die in folgender Tabelle neben einander stehenden Volumina schwefliger Säure und reinen Alkohols enthalten:

Schwefl. Säure.	Alkohol.	Schwefl. Säure.	Alkohol.	Schwefl. Säure.	Alkohol.
100	0,8239	70	0,8782	40	0,9345
95	0,8329	65	0,8877	35	0,9453
90	0,8419	60	0,8967	30	0,9558
85	0,8509	55	0,9060	25	0,9665
80	0,8599	50	0,9155	20	0,9760
75	0,8689	45	0,9250	15	0,9851

Was nun die Bestätigung des Henry'schen Gesetzes durch die mitgetheilten Versuche betrifft, so wurde diese zwar direct, durch Absorption eines einfachen Gases, nur zwischen sehr engen Gränzen des Druckes gegeben. So z. B. für Kohlensäure zwischen den Gränzen von 523 und 725 Millimeter. Dagegen bewährte sich das Gesetz bei der Absorption von Gasgemengen, wo es bei der Einrichtung des Absorptiometers leichter möglich war, die Pressung für die einzelnen Gemengtheile zwischen den weitesten Gränzen zu väriiren, vollständig. Um diese Uebereinstimmung einzusehen, dient die Ableitung der Formeln für zwei sich einander ergänzende Probleme auf dem Grund des Henry'schen und Dalton'schen Gesetzes.

Das eine Problem besteht in der Bestimmung der Zusammensetzung des Rückstandes eines Gasgemenges, welches der Absorption unterworfen war. Es seien alle in Betracht kommenden Gasvolumina auf 0° C. reducirt gedacht. Das gesammte Gasvolumen, welches der Absorption bei dem Drucke P unterworfen wird, sei V, und in der Volumeinheit des Gemenges seien v Volumina eines ersten, v' Volumina eines zweiten Gases enthalten, die Absorptionscoëfficienten seien respect. α und β, das absorbirende Flüssigkeitsvolumen h. Ferner sei das Gesammtvolumen des übrig bleibenden Gases V' unter dem Drucke P'. Es seien darin u Volumina des ersten, u' Volumina des zweiten Gases enthalten, und diese beiden letzteren Grössen seien die Unbekannten des Problems, alle übrigen Grössen aber durch Beobachtung gefunden.

Das Volumen V enthält bei 0,760ᵐ Druck $\frac{v\,V\,.\,P}{0{,}760}$ Volumina des ersten Gases. Denkt man sich diese Gasmenge in einen vom Wasser absorbirten Antheil x' und einen frei zurückbleibenden x zerlegt, so wäre der erstere, auf 0,760ᵐ Druck reducirt, $= \frac{\alpha\,h\,P'}{0{,}760}$, wenn der letztere unter dem Druck P' zurückbliebe. Da aber dieser in der That von x auf $\frac{V'\,P'}{0{,}760}$ ausgedehnt ist, so beträgt die vom ersten Gase wirklich absorbirte Menge $x' = \frac{\alpha\,h\,x}{V'}$ und man hat daher:

$$x + \frac{\alpha h x}{V'} = \frac{v\,VP}{0{,}760},$$

oder für die unabsorbirt gebliebene Menge des ersten und nach einer ähnlichen Betrachtung für diejenige des zweiten Gases:

$$x = \frac{v\,VP}{0{,}760\left(1+\frac{\alpha\,h}{V'}\right)} \text{ und } y = \frac{v'\,VP'}{0{,}760\left(1+\frac{\beta\,h}{V'}\right)}.$$

Setzt man $v\,VP = A$, $v'\,VP = A'$, $\left(1+\frac{\alpha\,h}{v'}\right) = B$, $\left(1+\frac{\beta\,h}{v'}\right) = B'$,

so ist $u = \frac{x}{x+y} = \frac{AB'}{AB'+A'B}$; $u'' = \frac{y}{x+y} = \frac{A'B}{AB'+A'B}$ (2).

Das umgekehrte Problem fordert die Bestimmung der Zusammensetzung des Gasgemenges vor der Absorption aus den Grössen V, P, V', P', α, β und h. Bezeichnet man mit x und x' das ursprüngliche und das nicht absorbirte Volumen des ersten Gases, bezogen auf den Druck 1, so steht dasselbe nach der Absorption in der That unter dem Druck $\frac{x'}{V'}$, unter welchem die absorbirte Menge des ersten Gases $= \frac{\alpha\, h\,.\, x'}{0{,}760\,.\,V'}$ ist, diese unter dem Drucke von $0{,}760^{m}$ gedacht. Unter dem Druck 1 ist dieselbe daher $\frac{\alpha h x'}{V'}$ und man hat demnach: $x = x' + \frac{\alpha\, h\, x'}{V'}$, woraus sich der Druck des ersten Gases nach der Absorption leicht berechnet, nämlich: $\frac{x'}{V'} = \frac{x}{V' + \alpha h}$. Indem man durch eine ähnliche Betrachtung den Druck des zweiten Gases nach der Absorption berechnet, ergeben sich die beiden Ausdrücke für den Gesammtdruck vor und nach der Absorption:

$$P = \frac{x}{V} + \frac{y}{V};\ P' = \frac{x}{V' + \alpha h} + \frac{y}{V' + \beta h};$$

Setzt man $VP = C$, $V' + \alpha h = A$, $V' + \beta h = B$, so findet man für die Zusammensetzung des Gases vor der Absorption:

$$\frac{x}{x+y} = \frac{C-B}{A-B}\cdot\frac{A}{C};\ \frac{y}{x+y} = \frac{A-C}{A-B}\cdot\frac{B}{C}\ \ldots\ (3).$$

Für drei Gase ist es nöthig, zwei Absorptionsversuche mit zwei ungleichen Flüssigkeitsmengen, oder auch mit zwei verschiedenartigen Flüssigkeiten, für welche die Absorptionscoëfficienten bekannt sind, anzustellen, und man erhält dann die Gleichungen:

$$1 = \frac{x}{VP} + \frac{y}{VP} + \frac{z}{VP} = ax + by + cz$$

$$1 = \frac{x}{(V'+\alpha h)\,P'} + \frac{y}{(V'+\beta h)\,P'} + \frac{z}{(V'+\gamma h)\,P'} = a'x + b'y + c'z$$

$$1 = \frac{x}{(V''+\alpha' h')\,P''} + \frac{y}{(V''+\beta' h')\,P''} + \frac{z}{(V''+\gamma' h')\,P''} = a''x + b''y + c''z$$

aus welchen sich ergiebt:

$$\frac{x}{y} = \frac{A}{B} = \frac{b'c'' - b''c' + b''c - bc'' + bc' - b'c}{ac'' - ac' + a'c - a'c'' + a''c' - a''c}$$

$$\frac{z}{y} = \frac{C}{B} = \frac{ab' - ab'' + a'b'' - a'b + a''b - a''b'}{ac'' - ac' + a'c - a'c'' + a''c' - a''c},$$

oder:

$$\frac{x}{x+y+z} = \frac{A}{A+B+C};\ \frac{y}{x+y+z} = \frac{B}{A+B+C};\ \frac{z}{x+y+z} = \frac{C}{A+B+C}\ (4).$$

Die folgenden Versuche Bunsen's beweisen die vollste Uebereinstimmung der Beobachtung mit der Formel, d. h. die Anwendbarkeit der Gesetze, aus welchen jene Formeln abgeleitet wurden.

Ein Gemenge aus Wasserstoff und Kohlensäure wurde eudiometrisch abgemessen, sodann der Absorption durch Wasser unterworfen, und nach den hierbei beobachteten Grössen mittelst der Formeln (3) die ursprüngliche Zusammensetzung, mittelst der Formeln (2) die Zu-

sammensetzung des Gasrückstandes und daraus die Spannung der Gemengtheile nach der Absorption berechnet.

	Ursprüngliche Zusammensetzung eudiometrisch	absorptiometrisch.	Gasrückstand.	Spannung nach der Absorption.
1) Wasserstoff	0,9246	0,9207	0,9829	0,6692m
Kohlensäure	0,0754	0,0793	0,0171	0,0116m
	1,0000	1,0000	1,0000	
2) Wasserstoff	0,7319	0,7285	0,8964	0,5396m
Kohlensäure	0,2681	0,2715	0,1036	0,0624m
	1,0000	1,0000	1,0000	

Obgleich in diesen Versuchen der eine Gemengtheil, die Kohlensäure, nur noch unter einer Spannung von 62mm und selbst von 11,6mm stand, blieben die Ableitungen aus den Formeln doch in Uebereinstimmung mit den directen eudiometrischen Messungen. Der Kohlensäuregehalt obiger Gemenge sinkt in einem Falle durch die Absorption von 7,5 auf 1,7 Procent, im anderen Falle von 27 auf 10 Procent. Dies zeigt, welchen groben Fehlern man bei eudiometrischen Versuchen ausgesetzt wäre, bei welchen Wasser als Absperrungsflüssigkeit diente.

In gleicher Weise und mit gleichem Erfolge ist das Absorptionsgesetz von Carius mit Gemengen von Kohlenoxydgas und Kohlensäure, Kohlenoxydgas und Grubengas, sowie aus Kohlensäure und Wasserstoffgas in ihrem Verhalten gegen Alkohol auf die Probe gestellt worden; und auch für ein Gemenge aus drei Gasen, nämlich Kohlenoxydgas, Grubengas und Wasserstoffgas, hat sich das Gesetz bewährt. Carius berechnete mittelst der eudiometrisch bestimmten Quantitäten x, y und z der Gemengtheile aus den Absorptionscoëfficienten α, β und γ, aus der Menge h der absorbirenden Flüssigkeit und dem nach der Absorption zurückbleibenden Gasvolumen V', die Spannung dieses letzteren nach der Gleichung

$$P' = \frac{x}{V' + \alpha h} + \frac{y}{V' + \beta h} + \frac{z}{V' + \gamma h}$$

und verglich damit die beobachtete Pressung. Ein Gemenge aus 26,00 Wasserstoffgas, 37,88 Grubengas und 36,12 Kohlenoxydgas gab die folgenden Resultate:

	Volumen bei 0° C.	°C.	Alkohol volum h.	Druck beobacht.	Druck berechnet.
Anfängliches Volumen	406,27	6,3	0	0,7022	—
Nach der ersten Absorption	366,64	6,2	126,2	0,7071	0,7057
Nach der zweiten „	360,87	6,2	145,3	0,7091	0,7119
Nach der dritten „	354,22	6,2	171,8	0,7130	0,7124

Besonderes Interesse gewähren die Versuche, welche Schönfeld mit Gemengen aus schwefliger Säure und Wasserstoffgas, und aus schwefliger Säure und Kohlensäure bezüglich ihrer Absorption in Wasser, welche ferner Carius mit Gemengen aus schwefliger Säure und Wasserstoffgas bezüglich der Absorption in Alkohol angestellt haben. Obgleich die schweflige Säure so leicht in die tropfbarflüssige Aggregatform überzuführen ist, obgleich sie in so grosser Menge von beiden Absorptionsflüssigkeiten aufgenommen wird, obgleich sie bei 3,4° C. mit dem Wasser ein festes Hydrat bildet, folgt sie in den obengenannten

Gemengen doch noch in aller Strenge dem Absorptionsgesetze, und dies zwar bei Temperaturen, welche dem Schmelzpunkt des Hydrats ganz nahe liegen [1]).

Eine entschiedene Abweichung von dem Absorptionsgesetz gaben dagegen die Versuche, welche Roscoe mit einem durch Elektrolyse gewonnenen Gemenge aus gleichen Theilen Chlorgas und Wasserstoffgas, sowie mit einem Gemenge von Chlorgas und Kohlensäure und mit Wasser als Absorptionsflüssigkeit, bei Temperaturen zwischen 13° C. und 38° C. anstellte. Da Wasserstoffgas und Kohlensäure ihrerseits dem Absorptionsgesetze folgen, so konnten die Abweichungen nur von dem Chlorgase herrühren, von welchem bei niederen Spannungen im Verhältniss mehr absorbirt wird, als man aus den von Schönfeld bestimmten, oben mitgetheilten Coëfficienten nach dem Henry'schen Gesetze berechnen würde. Es treten also hierbei ausser den die Absorption bedingenden noch anderweite Molekularwirkungen hinzu, welche bei 0° C. bekanntlich zur Bildung von Chlorhydrat führen. Bezeichnet V die ganzen bei Roscoe's Versuchen absorbirten Volumina des Chlors, so kann man dieselben zerlegen in einen Antheil y, welcher nach dem Absorptionsgesetz aufgenommen werden musste, und einen Antheil x, dessen Aufnahme durch anderweitige Einflüsse bedingt war.

Aus den Gemengen von

Wasserstoff und Chlor				Kohlensäure und Chlor			
°C.	V	y	x	°C.	V	y	x
13,5	2,4327	1,7831	0,6496	13,15	2,4327	1,8493	0,5834
14,3	2,3952	1,7641	0,6291	14,4	2,3939	1,7991	0,5948
20,1	2,1519	1,6721	0,4880	17,7	2,2532	1,7596	0,4936
21,0	2,1148	1,6287	0,4861	20,5	2,1354	1,4133	0,7221
25,0	1,9504	1,5984	0,3589	22,0	2,0734	1,3150	0,7580
30,0	1,7499	1,3633	0,3866	25,0	1,9504	1,2140	0,7360
38,0	1,4406	1,0625	0,3771	29,5	1,7697	1,1456	0,6241
				36,0	1,5166	0,8107	0,7059

Das Verhalten des Chlorgases ist, wofern man diese Resultate als definitive betrachten darf, selbst durch die besondere Natur des beigemengten Gases influirt. Während in dem Gemenge von Wasserstoffgas und Chlor, der dem Absorptionsgesetz sich entziehende Antheil des letzteren Gases mit wachsender Temperatur abnimmt, scheint derselbe bei der Absorption des Gemenges aus Kohlensäure und Chlor in dem ganzen hier angewendeten Temperaturintervall nahe constant zu sein.

Bunsen hat gezeigt, dass die Absorption selbst als ein Mittel der qualitativen und quantitativen Analyse von Gasgemengen dienen kann. Bei einem Gemenge aus zwei Gasen reicht es hin, dasselbe der Absorp-

[1]) Bei dieser Gelegenheit möge bemerkt werden, dass Schönfeld im Mittel aus 10 jodometrischen Bestimmungen die Zusammensetzung des Hydrats der schwefligen Säure = 18,578 Thle. Säure auf 81,422 Thle. Wasser fand. Eine Zusammensetzung von 1 Aeq. Säure auf 15 Aeq. Wasser gäbe 19,162 Gewichtstheile Säure auf 80,838 Wasser. Da aber nach den Absorptionstabellen das bei 8,4° C. mit schwefliger Säure gesättigte Wasser etwa 17,00 Procent Säure enthält; so kann die in den untersuchten Krystallen unvermeidlich anhängende Flüssigkeit nur wenig zur Erniedrigung des Säuregehaltes beigetragen haben. Die Annahme von 1 Aeq. Säure auf 16 Aeq. Wasser ist darnach unmöglich, die von 1 Aeq. Säure auf 14 Aeq. Wasser aber ebenfalls unzulässig.

tion durch drei ungleiche Mengen der nämlichen Absorptionsflüssigkeit bei strenge constant gehaltener Temperatur zu unterwerfen, um zu folgenden vier Gleichungen zu gelangen:

$$1 = \frac{x}{VP} + \frac{y}{V.P}; \; 1 = \frac{x}{(V' + \alpha h')P'} + \frac{y}{(V' + \beta h')P'}$$

$$1 = \frac{x}{(V'' + \alpha h'')P''} + \frac{y}{(V'' + \beta h'')P''}; \; 1 = \frac{x}{(V''' + \alpha h''')} + \frac{y}{(V''' + \beta h''')P'''}$$

Aus diesen Gleichungen lassen sich die vier Unbekannten α, β, x und y bestimmen. Setzt man nämlich $PV = a$, $P'V' = a'$, $P''V'' = a''$, $P'''V''' = a'''$; $P'h' = b'$, $P''h'' = b''$, $P'''h''' = b'''$, so ist:

$$\alpha + \beta = \frac{a'b''b'''(a-a')(b''-b''') - a''b'b'''(a-a'')(b'-b''') + a'''b'b''(a-a''')(b'-b'')}{b'b''b'''\,[a'(b''-b''') - a''(b'-b''') + a'''(b'-b'')]} = A$$

$$\alpha\beta = \frac{a''b'''(a-a'') - a'''b''(a-a''') - b''b'''(a''-a''')}{b''b'''(b''-b''')}\; A = B$$

und hieraus:

$$\alpha = \tfrac{1}{2}(A + \sqrt{A^2 - 4B}); \; \beta = \tfrac{1}{2}(A - \sqrt{A^2 - 4B})$$

Wenn man in den Tabellen Seite 35 bis 38 die Gase aufsucht, welchen bei der Beobachtungstemperatur die so berechneten Absorptionscoëfficienten zukommen, so wird man nur dann über die Natur der in dem Gemenge enthaltenen Gase in Zweifel bleiben können, wenn mehreren derselben ein mit den berechneten Werthen nahe zusammenstimmender Coëfficient zukommt. Allein dieser Zweifel wird leicht, entweder durch ein chemisches Reagens oder durch Anwendung einer zweiten Absorptionsflüssigkeit gehoben werden können, da nicht leicht die nämlichen Gase von mehreren Flüssigkeiten in gleicher Menge werden aufgenommen werden. Die quantitativen Verhältnisse folgen aus den Gleichungen:

$$y = \frac{(a'' - a + \alpha b'')(a'' + \beta b'')}{b''(\alpha - \beta)}; \; x = a - y.$$

Die Gleichungen (3) Seite 41 würden genügen, wenn die Gasarten und deren Absorptionscoëfficienten bekannt und nur die quantitativen Verhältnisse zu ermitteln wären.

Was den **Einfluss der Temperatur auf die Absorption** betrifft, so haben alle früheren Beobachter sowohl als Bunsen gefunden, dass die Menge des von der Flüssigkeitseinheit verschluckten Gases ohne Ausnahme in steigender Temperatur sich verringert. In den wenigen Fällen, in welchen innerhalb des untersuchten Temperaturintervalls der Absorptionscoëfficient sich constant ergab, darf man annehmen, dass die Abnahme nur so klein war, dass sie durch die Beobachtungsfehler verdeckt wurde, und dass sich dieselbe unzweideutig herausgestellt haben würde, wenn die Untersuchung sich zwischen weiteren Gränzen der Temperatur bewegt hätte. Dalton stellte, um den Einfluss der Temperatur auf die Absorption kennen zu lernen, den folgenden Versuch an. Er füllte ein Glasrohr zur Hälfte mit Wasser, welches mit atmosphärischer Luft gesättigt war, schmolz das Rohr zu und tauchte es abwechselnd in eiskaltes und in siedend heisses Wasser. Niemals sah er Luft entweichen, wenn das Wasser sich erwärmte, und er schloss daraus, dass die Absorption durch die steigende Temperatur um ebenso viel verringert, als durch den in höherer Temperatur ver-

stärkten Druck des die Röhre zur Hälfte füllenden Gasvolumens vermehrt werde. Freilich bezieht sich dies zunächst nur auf die Gase, womit der Versuch angestellt wurde, auf Sauerstoffgas und Stickstoffgas. Bei unverändertem Druck würden hiernach von einer bestimmten Flüssigkeitsmenge in verschiedenen Temperaturen Gewichtsmengen jener Gase aufgenommen, welche sich wie die Dichtigkeiten der Gase bei jenen Temperaturen verhalten; oder es würden bei constantem Drucke bei allen Temperaturen gleiche Gasvolumina aufgenommen.

Vergleicht man hiermit die Resultate von Bunsen's Messungen, so findet man diesen, durch seine Einfachheit ansprechenden Satz keineswegs bestätigt. Die Form der Interpolationsformeln, mit deren Hülfe die Absorptionsgrössen für verschiedene Temperaturen berechnet werden, ist zwar in soweit übereinstimmend, als in allen die zweiten Glieder negativ, die dritten positiv sind, was dazu auffordert, an der Stelle der parabolischen Form $\alpha = A - Bt + Ct^2$, die hyperbolische $\alpha = \frac{A}{1 + ct}$ zu versuchen; allein nur in wenigen Fällen schliesst sich diese Form, welche eine Constante weniger enthält, als die von Bunsen angewendete, nahe genug an die Beobachtungen an, und jedenfalls ergeben sich für c bei allen Gasen grössere Werthe als die Ausdehnungscoëfficienten, womit diese Constante doch übereinstimmen müsste, wenn die oben aus Dalton's Versuch gezogene Folgerung richtig sein sollte. Die Absorptionsmenge eines Gases nimmt daher bei steigender Temperatur in rascherem Verhältnisse ab als seine Dichte.

Im Allgemeinen werden zwar von Flüssigkeiten, wie von starren Körpern, diejenigen Gase in grösster Menge absorbirt, welche sich unter den gewöhnlichen Verhältnissen des Druckes und der Temperatur am nächsten an dem Verdichtungspunkt, d. h. an dem Punkt des Uebergangs in die tropfbarflüssige Aggregatform befinden; allein mehr noch, als durch die Quantität der Absorption überhaupt, giebt sich die Nähe dieses Punktes durch die starke Biegung der Curve zu erkennen, welche die Abnahme der Absorptionscoëfficienten in steigender Temperatur versinnlicht. Bei den nicht verdichtbaren Gasen nähert sich diese Curve einer wenig gegen die Temperaturaxe geneigten Geraden.

Nach dem Absorptionsgesetz wird eine Flüssigkeit, welche mit einem Gase gesättigt ist, einen Theil desselben entlassen, wenn sie in einen begränzten, mit einem anderen Gase gefüllten Raum versetzt wird. Wäre dieser Raum unbegränzt, so müsste, nach längerer Zeit wenigstens, das erste Gas vollständig aus der Flüssigkeit ausgetreten sein, so z. B. müsste eine mit einem anderen Gase als Stickstoffgas, Sauerstoffgas, Kohlensäure oder Ammoniak gesättigte Flüssigkeit, wenn sie lange Zeit offen an der Luft stände, ihren ursprünglichen Gasgehalt völlig abgeben. Doch ist dieser Schluss noch keineswegs durch das Experiment bestätigt und es ist nicht ausgemacht, ob nicht, wie Priestley und Saussure in der That behaupten, die letzten Antheile Gas mit der Flüssigkeit als Ganzes verdampfen.

Aus der Abnahme der Absorptionsfähigkeit mit steigender Temperatur lässt sich theoretisch nicht schliessen, dass man ein verschlucktes Gas aus der Flüssigkeit durch Sieden der letzteren gänzlich verjagen könne. Die Gestalt der Absorptionscurven, insbesondere die constanten Werthe des Wasserstoffgases in Wasser, des Sauerstoffgases und Koh-

lenoxydgases in Alkohol, lassen vielmehr vermuthen, dass jene Curven gegen die Temperaturaxe sich asymptotisch verhalten. Dennoch lässt sich erfahrungsmässig durch lange fortgesetztes Sieden jede merkliche Menge von Luft aus dem Wasser austreiben. Dies erklärt sich, wie Dalton bemerkt hat, daraus, dass über der siedenden Flüssigkeit fortwährend eine Dampfatmosphäre sich befindet, welche gegen das verschluckte Gas wie ein leerer Raum sich verhält, so dass die beiden der Absorption feindlichen Factoren, Temperaturerhöhung und Druckverminderung, unter diesen Umständen in möglichster Intensität zusammenwirken.

Die reichlicher verschluckbaren Gase, wie Ammoniakgas und salzsaures Gas, verhalten sich übrigens in höherer Temperatur etwas abweichend von den übrigen. Die Lösungen des ersteren Gases in Wasser sieden in um so niedrigerer Temperatur, je mehr Gas sie enthalten. Die fortgehenden Dämpfe sind reicher an Ammoniak als die Lösung. Der Siedepunkt erhöht sich stetig, wie die folgende von Dalton gegebene Tafel beweist, worin der Ammoniakgehalt in Gewichtsprocenten der Lösung angegeben ist:

Ammoniak.	Siedepunkt.	Ammoniak.	Siedepunkt.	Ammoniak.	Siedepunkt.
35,3	— 4° C.	22,2	+ 30° C.	10,5	+ 63° C.
32,6	+ 3,5°	19,8	37	8,3	70
29,9	10	17,4	44	6,2	79
27,3	17	15,1	50	4,1	87
24,7	23	12,8	57	2,0	92

Bei der mit Salzsäure gesättigten Lösung beobachtet man zwar anfänglich auch ein Steigen des Siedepunkts, wobei die fortgehenden Dämpfe reicher an Gas sind als die Lösung, aber es tritt bei 110° C. ein Maximum des Siedepunkts ein, und die Dämpfe haben sodann gleiche Zusammensetzung mit der Lösung. Diese enthält 20 Gewichtsprocente trockenen salzsauren Gases, was einer Verbindung von 1 Aeq. Säure auf 16 Aeq. Wasser entspricht. Aus einer Lösung, welche verhältnissmässig mehr Wasser enthält, gehen wasserreichere Dämpfe fort, der Siedepunkt und der Säuregehalt der Lösung wachsen gleichzeitig, bis der angegebene Concentrationsgrad erreicht ist, wie die folgende von Dalton gegebene Tafel näher ausweist:

Chlorwasserstoff.	Siedepunkt.	Chlorwasserstoff.	Siedepunkt.	Chlorwasserstoff.	Siedepunkt.
34,1	+ 49° C.	23,3	+ 103° C.	11,2	+ 107° C.
31,2	65	21,8	105	8,65	105
28,8	76	20,6	109	6,94	104
26,6	87	16,1	111	3,53	102
24,9	100	13,2	109	1,81	101

Offenbar hat hiernach das Wasser unter gewöhnlichem Druck und bei den Temperaturen zwischen 100° und 110° C. zwei Sättigungspunkte für das Chlorwasserstoffgas.

Die Lösungen der Salpetersäure in Wasser verhalten sich ähnlich. Bei einem Säuregehalt von 60 Procent, was einer Verbindung von 1 Aeq. Säure auf 4 Aeq. Wasser entspricht, ist der Siedepunkt am höchsten, bei 123° C.; er sinkt, wenn entweder der Säuregehalt oder der Wassergehalt grösser wird, indem die siedende Lösung im ersten Falle säurereichere, im letzten Falle wasserreichere Dämpfe ausstösst,

als jenem festen Verhältnisse von 1 Aeq. Säure auf 4 Aeq. Wasser entspricht. Wir verlassen indessen diese Betrachtungen, welche in das Gebiet der eigentlich chemischen Verbindungen überführen, und welche in den Artikeln Dämpfe und Siedepunkt eine Stelle finden werden.

Sehr ungleich verhalten sich die Gase beim Gefrieren der Absorptionsflüssigkeit. Die weniger verschluckbaren, wie z. B. atmosphärische Luft, werden vom Wasser so gut wie vollständig ausgestossen, wenn dasselbe zu Eis erstarrt. Die noch zurückbleibende Luft scheint nur mechanisch, in Bläschenform, im Eise enthalten zu sein, und auch diese lässt sich durch wiederholtes Gefrierenlassen vollständig entfernen, wenn man das Schmelzen des Eises jedesmal unter sorgfältigem Ausschluss der Luft vornimmt, etwa in einer enghalsigen Flasche unter einer Schicht von Oel. Carradori giebt an, man könne auf diese Weise das Wasser so vollständig von aller Luft befreien, dass ein hineingesetzter Fisch augenblicklich darin sterbe, während, wenn man das Schmelzen des luftfreien Eises an der Luft in einer unbedeckten Schale vornehme, dabei wieder so viel Luft vom Wasser absorbirt werde, dass ein Fisch eine halbe Stunde lang lebend darin bleibe, selbst wenn das Wasser gleich nach dem Schmelzen zum ferneren Abhalten der Luft mit einer dicken Lage von Oel übergossen werde. — Auch die Kohlensäure wird beim Gefrieren des Wassers fast vollständig ausgestossen. Dagegen ist dies nicht der Fall mit dem schwefligsauren, dem salzsauren Gase und dem Ammoniakgase. Die erstere Säure bildet schon bei 3,4° C. ein festes Hydrat, die salzsaure Lösung gefriert unter dem Erstarrungspunkt des Quecksilbers, die des Ammoniakgases bei 40° C., ohne dass Gas entweicht. Wahrscheinlich hat man dann Gemenge von festen Hydraten mit gasfreiem Eis, ähnlich wie die Lösung von Chlorgas in Wasser nach Faraday bei etwa 0° C. in Chlorhydrat und chlorfreies Eis zerfällt. Für die obengenannten drei Gase hat das Wasser selbst in seiner starren Form noch ein bedeutendes Absorptionsvermögen, Eis, in die Gase gebracht, absorbirt sie mit solcher Kraft, dass es durch die dabei entbundene Wärme schmilzt.

Das flüssige Silber übt bekanntlich eine nicht unbedeutende Absorption auf das Sauerstoffgas aus, es stösst aber dieses Gas beim Erstarren vollständig wieder aus, und wenn sich bei raschem Erkalten, noch ehe diese Ausstossung vollendet ist, eine starre Kruste auf der Oberfläche gebildet hat, entsteht das bekannte Spratzen des Silbers. Nach Gay-Lussac kann die Menge des ausgestossenen Gases bis zum 22fachen Volumen des Silbers steigen.

Wie bei der Gasverdichtung durch starre Körper, so wird auch bei der Absorption durch tropfbare Flüssigkeiten Wärme entwickelt. Es sind aber in dieser Beziehung noch wenig quantitative Bestimmungen gemacht. Natürlich ist die Temperaturerhöhung um so bedeutender, je reichlicher und je schneller ein Gas absorbirt wird. Wasser, welches mit salzsaurem Gase gesättigt wird, erhitzt sich leicht bis zu 100° C., während bei der Absorption der Kohlensäure nur eine sehr geringe Temperaturerhöhung bemerkbar ist.

Bunsen hat aus den neuen Bestimmungen der Absorptionsgrössen eine Anzahl interessanter Folgerungen gezogen. So auf den Kohlensäuregehalt solcher Quellen, welche, nur mit diesem Gase beladen, zu Tage kommen. Je nach der Temperatur dieser Quellen und dem

von der Meereshöhe abhängigen Barometerstande, wechselt der Kohlensäuregehalt, welcher sich aus der Tabelle Seite 31 nach dem Henryschen Gesetze leicht berechnen lässt. Uebrigens sind die so gefundenen Gasmengen wohl immer um mehrere Procent geringer, als die aus der Analyse des Quellwassers abgeleiteten, und dies zwar aus dem Grunde, weil das Wasser aus grösserer Tiefe, wo es unter höherem Druck auch reichlichere Mengen von Gas aufnehmen konnte, emporsteigt. Wie zur völligen Sättigung der Absorptionskraft, so ist aber auch zum Ausstossen des überschüssigen Gases Zeit erforderlich, das Wasser kommt darum übersättigt zu Tage. Wenn man mit Kohlensäure gesättigtes Wasser unter die Glocke der Luftpumpe setzt und unter Vermeidung jeder Erschütterung auspumpt, so kann man es ebenfalls in stark übersättigtem Zustande erhalten. Dann aber wird, wie auch bei übersättigtem Quellwasser, durch geringe Erschütterung das normale Gleichgewicht in wenigen Augenblicken hergestellt.

Ein Stickstoffgehalt des Quellwassers wirkt, wie aus dem Absorptionsgesetze folgt, auf die Verminderung des Kohlensäuregehaltes hin, und es lässt sich nach jenem Gesetze aus dem Gehalte der frei aufsteigenden Quellengase an Stickstoff berechnen, welches die Zusammensetzung der im Wasser noch enthaltenen Gase ist. Es ergeben sich folgende Werthe:

Stickstoffgehalt d. freien Gases.	Absorbirtes Gas: Stickstoff.	Kohlensäure.	Stickstoffgehalt des freien Gases.	Absorbirtes Gas: Stickstoff.	Kohlensäure.
10 Proc.	1,613	98,387	60 Proc.	18,127	81,873
20	3,558	96,442	70	25,623	74,377
30	5,949	94,051	80	37,123	62,877
40	8,958	91,042	90	57,052	42,948
50	12,861	87,139			

Aus der bekannten Zusammensetzung der atmosphärischen Luft:

Sauerstoffgas . . .	20,9512	$= v$
Stickstoffgas . . .	79,0073	$= v'$
Kohlensäure . . .	0,0414	$= v''$
	100,0000	

und den Absorptionscoëfficienten α, β, γ dieser drei Gase lässt sich nach den Formeln:

$$u = \frac{\alpha v}{\alpha v + \beta v' + \gamma v''};\; u' = \frac{\beta v'}{\alpha v + \beta v' + \gamma v''};\; u'' = \frac{\gamma v''}{\alpha v + \beta v' + \gamma v''}$$

die mittlere Zusammensetzung des im herabfallenden Regenwasser enthaltenen Gases ableiten. Man hat die einer nämlichen Temperatur entsprechenden Werthe von α, β, γ gleichzeitig in die Formeln einzusetzen, und findet:

	0° C.	5° C.	10° C.	15° C.	20° C.
Stickstoffgas . .	63,20	63,35	63,49	63,62	63,69
Sauerstoffgas . .	33,88	33,97	34,05	34,12	34,17
Kohlensäure . .	2,92	2,68	2,46	2,26	2,14
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Der Gehalt an den beiden ersten Gasen erleidet in dem hier betrachteten Temperaturintervall keine nennenswerthe Aenderung, der Kohlensäuregehalt bei 0° C. und bei 20° C. verhält sich nahe wie

4:3. Im Ganzen ist zwar die mittelst des Regenwassers zu den Pflanzen gelangende Kohlensäuremenge so gering, dass man ihr kaum eine Bedeutung beilegen könnte, allein der Gehalt an diesem Gase wird sich in der den Pflanzen anhängenden Feuchtigkeit in dem Maasse erneuern, als dasselbe von den Pflanzen selbst assimilirt wird. Man findet aber in der Volumeinheit meteorischen Wassers dem Volumen nach folgenden Kohlensäuregehalt:

0° C.	5° C.	10° C.	15° C.	20° C.
0,000744	0,000600	0,000490	0,000415	0,000373,

also unterhalb 15° C. mehr, als in einem gleichen Volumen atmosphärischer Luft, oberhalb 15° C. weniger, so dass man hiernach der Feuchtigkeit die Rolle eines ausgleichenden Regulators der Pflanzenernährung in den verschiedenen Klimaten beimessen kann.

Der Sauerstoff der Luft geht in der mit verwesender organischer Materie geschwängerten Ackerkrume in Kohlensäure über, und das an dieser Säure reichste Gemenge, welches sich auf diese Weise bilden kann, hat die Zusammensetzung:

Stickstoffgas . . .	79,007
Kohlensäure . . .	20,993
	100,000

Aus einem solchen sich selbst constant erhaltenden Gemenge nimmt ein Volumen der Bodenfeuchtigkeit an Kohlensäure folgende Volummengen auf:

0° C.	5° C.	10° C.	15° C.	20° C.
0,00862	0,00760	0,00681	0,00626	0,00595,

also etwa 12- bis 16mal so viel, als eine gleiche Menge meteorischen Wassers. Hieraus erklärt sich die grössere Ertragsfähigkeit der humusreichen Ackerkrume. *Zr.*

Absprengen s. Glassprengen, Bd. III, S. 597.

Absterben ist ein Ausdruck, den man hauptsächlich vom Zucker gebraucht, wenn der amorphe, klare und durchsichtige Zucker krystallinisch wird und eine faserige Textur annimmt, und dadurch undurchsichtig wird (s. Art. Zucker). Dieselbe Erscheinung zeigt sich aus gleicher Ursache auch bei anderen Körpern, so bei der arsenigen Säure (glasartige und porcellanartige Säure, s. auch bei Krystallisation). *(P.) Fe.*

Abstrich s. Abtreiben, II. Abtreiben im Grossen.

Absudhumussäure nannte Duménil wegen seiner Aehnlichkeit mit Humussäure den Niederschlag, welcher sich beim längeren Stehen von Pflanzendecocten an der Luft bildet. *Wp.*

Abtreiben (*Cupellatio*). Es dient dies Verfahren sowohl im Grossen, im hüttenmännischen Betriebe, wie im Kleinen, in der Probirkunst, um durch oxydirendes Schmelzen aus Legirungen, welche schmelzbare edle Metalle oder schmelzbare Gemenge derselben enthalten, diese in zusammengeschmolzener Masse zu gewinnen, die oxydirbaren schweren Metalle aber als leichtflüssige Oxyde zu entfernen. Da nur Blei und Wismuth leichtflüssige Oxyde geben, welche bis zu

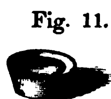
bestimmtem Grade die weniger schmelzbaren Oxyde aufzunehmen im Stande sind, so ist das Verfahren bloss anzuwenden, wenn die edlen Metalle allein mit Blei oder Wismuth legirt sind oder die letzteren in überwiegender Menge neben anderen Metallen enthalten. Ist dies nicht der Fall, so müssen genügende Mengen von Blei oder Wismuth mit den abzutreibenden Legirungen zusammengeschmolzen werden, um das oben angedeutete Verhältniss herzustellen, oft auch zuerst eine Verschlackung vorgenommen werden (s. Art. Probiren, erste Aufl. Bd. VI, S. 657).

Um die Operation mit genügender Schärfe bei dokimastischen Proben im Kleinen, oder bei der Gewinnung von Silber und Gold aus dem Werkblei im Grossen auszuführen, bedarf man verschiedener Einrichtungen und wendet verschiedene Vorsichtsmaassregeln an, die getrennt zu beschreiben sind.

I. Abtreiben der Probirer (Cupelliren).

Die Operation wird auf den sogenannten Capellen (richtiger Cupellen, von *Coupes*, flache Schalen), Fig. 11, vorgenommen. Die geeignete Beschaffenheit derselben ist von der grössten Wichtigkeit für das Gelingen der Probe. Sie sollen das sich bildende Bleioxyd vollständig aufsaugen, dabei aber das Eindringen der geschmolzenen Legirung nicht im Mindesten gestatten. Sie müssen daher zwar porös, aber dabei doch feinkörnig und mässig fest sein, damit man sie sicher mit der Kluft hantiren kann. Sie dürfen selbst bei Weissglühhitze nicht schmelzen, nicht einmal merklich fester oder poröser werden oder gar Risse bekommen. In der Masse enthaltene Kohle würde Bleioxyd reduciren, was sich wieder mit den zurückbleibenden edlen Metallen verbinden könnte; das Bleioxyd darf keine Verbindung mit der Capellenmasse eingehen, aber diese muss etwa ihr gleiches Gewicht Glätte aufsaugen. Allen diesen Anforderungen entspricht ein Gemenge von zwei Raumtheilen weissgebrannter gepulverter Knochen und 1 Thl. ausgelaugter Buchenholzasche.

Fig. 11.



Man kocht frische zerbrochene Schafsknochen mehrmals mit viel Wasser aus, um alles Fett und die leimgebenden Gebilde grossentheils zu entfernen. Hierauf brennt man dieselben am besten in einer Muffel oder in einem unten durchlöcherten, zwischen glühende Kohlen gestellten Tiegel, um die Beimengung der Asche des Brennmaterials zu verhüten und eine möglichst niedrige Temperatur bei der Zerstörung der organischen Substanz anwenden zu können, weil dadurch die Knochen poröser bleiben. Alle Kohle muss verbrannt sein. Die gepulverten, durch ein Seidenflorsieb geschlagenen Knochen werden mit kochendem Regenwasser übergossen, abgeschäumt, ausgewaschen und die feinsten Theilchen abgeschlämmt. Diese lässt man sich durch längere Ruhe aus dem Wasser absetzen; getrocknet wird dies Pulver unter dem Namen Kläre verwendet. Das getrocknete Knochenpulver wird mit seinem halben Volumen gesiebter, sorgfältigst ausgelaugter Buchenholzasche gemengt und so viel befeuchtet, dass das Pulver sich noch nicht zwischen den Händen ballt. Mit dieser Masse füllt man die Nonne, Fig. 12, an und streicht das Ueberflüssige mit einem Messer ab, bestreut die Oberfläche mit etwas trockener Kläre und drückt den

Mönch, Fig. 13, senkrecht darauf. Die Nonne ist ein starker messingener Ring, dessen Höhlung conisch ausgedreht ist; man stellt sie mit der engeren Oeffnung auf eine ebene Messing- oder Eisenplatte, welche man mit ein wenig Knochenmehl bestreut hat, damit die Capellenmasse nicht anhafte. Der Mönch (Fig. 13) ist ein massiver Cylinder, dessen Basis eine Halbkugel bildet. Der überstehende Rand verhindert ein zu tiefes Eindringen in die Nonne und ein Herauswerfen der Kapselmasse, wenn man dieselbe durch einige mässige Hammerschläge oder den Stoss eines kleinen Prägewerks auf den Mönch zusammendrückt. Zu starker Druck macht die Masse zu dicht. Die geformte Capelle löst sich durch Anstossen leicht aus der Nonne und wird, auf ein Brett gestellt, an schattigem Orte erst langsam getrocknet, dann an einem warmen trockenen Orte aufbewahrt.

Fig. 12.



Fig. 13.



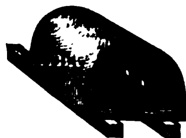
Das Erhitzen der Capellen bei der Operation findet in einem sogenannten Muffelofen, Fig. 14, statt, der unter einen engen, stark ziehenden Rauchfang gestellt wird. Die Muffel, Fig. 15, ist aus feuerfestem Thon gefertigt, ruht auf zwei durch den Ofen gesteckten Eisenstäben und hat sowohl an den Seiten wie in der Hinterwand je zwei etwa $^1/_2$ Quadratzoll grosse Oeffnungen. Man hat statt dessen gusseiserne Muffeln ohne Oeffnungen empfohlen, weil sie eine gleichmässigere Temperatur annehmen. Gerade darin liegt aber ein grosser Nachtheil, man kann dann nicht durch Verschieben der Capellen bei verschiedenen Temperaturen treiben, und der geringere Luftzug verlangsamt die Oxydirung, was nicht ohne Silberverlust geschieht. Für Goldproben sind die eisernen Muffeln zwar anwendbar, bieten aber keine Vorzüge.

Fig. 14.



Ehe man den Ofen anfeuert, setzt man so viel Capellen als man bedarf, mit nach oben gewandtem Boden, in die Muffel ein, jedoch nicht mehr, als sich an der Rückwand aufstapeln lassen, giebt etwas schwarze Kohlen, dann glühende in den Ofen. Die von oben nach unten stattfindende Verbreitung des Feuers geht langsam vor sich und schont daher die Muffel sehr. Dann füllt man den Ofen ganz mit

Fig. 15.



Holzkohlen an, ein Zusatz von doppelt so viel leichten, mindestens wallnussgrossen Coaks der Gasanstalten ist sehr zu empfehlen, da ein solches Feuer länger anhält und weniger Beaufsichtigung bedarf. Binnen einer Stunde etwa wird die Muffel schwache Weissgluth erlangt haben, die Capellen von Feuchtigkeit befreit, die Kohlensäure des in ihnen enthaltenen Kalks ausgetrieben, ihre Abäthmung vollendet sein. Man stellt nun zwei oder, wenn die Muffel breit genug ist, vier Capellen auf ihre Basis in einer Reihe etwas tiefer als in der Hälfte der Muffel auf und trägt mit der Kluft in jede Capelle das nöthige Blei ein. Wismuth findet gar keine Anwendung mehr als Abtreibemittel, da es keine Vorzüge vor dem Blei bietet. Die Menge des anzuwendenden Bleies ist aber verschieden, je nach der Menge von unedlen Metallen, mit denen die edlen legirt, und je nachdem Gold, Silber und Platin, oder nur Gold und Silber in verschiedenen Verhältnissen oder reines Silber mit Kupfer u. s. w. vereinigt sind. Namentlich, wenn die möglichst richtige Ermittelung des Silbergehaltes erzielt werden soll, darf nicht zu viel Blei angewandt und das Abtreiben überhaupt nur mit der grössten Vorsicht geleitet werden.

Man muss annähernd den Gehalt der Legirung an edlen Metallen kennen. Entweder treibt man $^1/_2$ Gramm oder nur $^1/_4$ Gramm mit seinem sechzehnfachen Gewicht Blei rasch ab und wägt das zurückbleibende Korn. Ist dieses goldhaltig, so schlägt man es auf einem Amboss zu einer dünnen Platte und behandelt diese mit kochender Salpetersäure von 35° B., welche, falls das Gold weniger als halb so viel wie das Silber beträgt, dieses fast vollständig löst. War die Legirung goldreicher, so muss man ihr vor dem Abtreiben eine gewogene Menge Silber zusetzen, die mindestens obiges Verhältniss von Gold und Silber in dem Korne herstellt.

Bei einiger Uebung kann man jedoch auch durch die Prüfung auf dem Probirstein sich eine genügende Kenntniss von dem Gehalt der Legirung an Silber verschaffen, wenn diese nur aus Silber und Kupfer besteht. Bei Gold ist unter allen Umständen die Vorprobe auf der Capelle vorzuziehen, weil die Strichprobe sehr unsicher ist. Zur Strichprobe bedarf man eines fein mattgeschliffenen Probirsteins, eines Stückes schwarzen Kieselschiefers, und einer Auswahl von Probirnadeln oder Linsen. Man verfertigt die Probirnadeln für Silberlegirungen durch Zusammenschmelzen von viel Kupfer enthaltendem, etwa achtlöthigem Silber mit reinem Silber unter einer Decke von grobpulveriger Kohle, indem man so viel Silber zusetzt, dass zuerst eine Legirung von 9 Loth Silber in der Mark, d. h. 9 Loth Silber mit 7 Loth Kupfer verbunden, erhalten wird. Sobald dieselbe gut hitzig geworden, giesst man sie in einen schmalen eisernen Einguss und walzt den erhaltenen Zain zu ungefähr $^1/_4$ Linie Stärke aus. Mit einer guten Blechscheere lassen sich daraus Stäbchen von $1^1/_2$ bis 2 Zoll Länge und 1 Linie Breite leicht ausschneiden. Den Rest schmilzt man mit so viel reinem Silber wieder zusammen, dass eine zehnlöthige Legirung erhalten wird, und verfährt auf gleiche Weise, um die elf-, zwölf-, dreizehn-, vierzehn-, funfzehnlöthigen Nadeln herzustellen. Dies Verfahren liefert richtiger legirte Nadeln, als wenn man direct reines Silber schmilzt und mit reinem Kupfer zu den gewünschten Gehalten legirt, weil die Oxydation des Kupfers hierbei beträchtlicher und sehr verschieden ausfällt. Die Nadeln für niedrigere Gehalte

kann man jedoch auf die zuletzt angegebene Weise herstellen, weil man dabei in der Regel weniger Werth auf ganz richtigen Gehalt legen wird. Sämmtliche Nadeln locht man an einem Ende, schlägt daneben den Feingehalt in Lothen mit kleinen Punzen auf und zieht ein Sortiment auf einen Drahtring. Mit diesen Nadeln macht man nun Striche auf den Probirstein und streicht daneben mit der zu untersuchenden Legirung. Bei einiger Uebung ist es leicht, durch Vergleichung der Farbe des Striches Differenzen von $^1/_2$ Loth abzuschätzen, falls man mit reinen Kupfer- und Silberlegirungen zu thun hat. Ist aber Zink, Nickel u. s. w. gleichzeitig vorhanden, so verliert die Strichprobe jede Zuverlässigkeit; man schützt sich theilweise vor dadurch entstehenden Täuschungen, wenn man auf einen etwa 1 Linie breiten Strich ein Tröpfchen Salpetersäure mittelst eines Glasstäbchens bringt; es wird sofort Auflösung stattfinden, und zwar um so rascher, je geringhaltiger die Legirung war. Dann giebt man ein Tröpfchen Kochsalzlösung auf gleiche Weise hinzu. Die Stärke des entstehenden Niederschlages von Chlorsilber gestattet neben dem Strich einen guten Anhalt zur Beurtheilung des Feingehalts und sollte nicht unbeachtet bleiben. Es ist ferner noch daran zu erinnern, dass Münzen, Silberwaaren u. s. w. feingesotten zu werden pflegen, indem man sie glüht und das auf ihrer Oberfläche dadurch entstandene Kupferoxyd durch Schwefelsäure entfernt. Sie sind daher an ihrer Oberfläche feiner als im Inneren, jedoch geht dies nicht tief und kann die dünne Schicht an der Stelle, womit man den Strich machen will, durch einiges Scheuern leicht entfernt werden.

Zur Untersuchung von Goldlegirungen kann man sich ähnliche Nadeln anfertigen. Da der Feingehalt dieser gewöhnlich nach Karathen oder 24 Abtheilungen auf die Mark berechnet wird, so bedarf man eben so vieler richtig legirter Nadeln; aber das Urtheil ist hier in der Regel unsicherer als bei der Strichprobe von Silberlegirungen, weil fast kein verarbeitetes Gold vorkommt, was nicht Silber häufig in grosser Menge enthielte. Man findet deshalb bisweilen fünf Reihen von Goldprobirnadeln in Gebrauch; in der einen Reihe ist reines Gold stufenweise mit immer mehr Kupfer, in der zweiten mit Silber, in den übrigen mit Mischungen von Silber und Kupfer im Verhältniss von 1 : 1, 2 : 1 und 1 : 2 legirt. Man sucht die Nadel aufzufinden, welche den ähnlichsten Strich mit der zu untersuchenden Legirung giebt. Bei einem Gehalt von 16 Karath und mehr Gold wirkt Salpetersäure von 32° B. gar nicht mehr ein. Auf achtzehnkaräthiges Gold hat bei 12 bis 15° C. selbst eine Probesäure aus 98 Thln. reiner Salpetersäure von 37° B. und 2 Thln. Salzsäure von 21° B. mit 25 Thln. Wasser keine Wirkung mehr auf den Strich; er lässt sich sogar nach der Behandlung mit der Säure nicht durch sanftes Reiben mit feinem Leinen von dem Stein abwischen.

Da weder Gold- noch Silberlegirungen, in grösseren Mengen geschmolzen, selbst wenn sie tüchtig umgerührt und in eiserne Formen ausgegossen werden, um sie möglichst schnell zu erkalten, durch ihre ganze Masse hindurch völlig gleichmässig gemischt bleiben, so ist es, wo thunlich, vorzuziehen, aus dem schmelzenden Gemisch nach tüchtigem Umrühren eine kleine Probe, „Tiegelprobe oder Wasserprobe“, zu schöpfen und diese in kaltes Wasser zu giessen, so dass sie gekörnt wird. Erhält man grössere Barren, so muss man Proben

an verschiedenen Stellen aushauen, wird aber wahrnehmen, dass die untere Seite bisweilen bis zu einem halben Procent und mehr, namentlich bei geringhaltigen Legirungen, reicher ist als die obere Fläche, nie aber ganz gleichen Gehalt finden.

Von den zu untersuchenden Legirungen wägt man nun für Silberproben zweimal $^1/_2$ Gramm ab, auf Wagen, welche sehr empfindlich und genau sind, aber auch schnell zu wägen gestatten. Dies kann nur der Fall sein, wenn man Balken von mindestens 20 Centim. Länge, aber möglichst leicht wählt. Da unter keinen Umständen mehr als 1 Grm. Belastung auf jede Schale gelegt wird, so hat man, selbst bei sehr dünnen Balken, nicht leicht eine Verbiegung zu fürchten. Die kleinen flachen Schalen sind an einem dünnen, unten hufeisenförmigen, eingenieteten Drahte befestigt. Auf diesem stehen zwei kleine, aus dünnem Platinblech getriebene Schälchen von circa 12 bis 15 Millim. Durchmesser. In diese legt man Stückchen der Probe und schneidet so lange davon ab, zuletzt feilt man, bis man genau das Gewicht eines halben Grammes getroffen hat. Zu kleine Stückchen sind wegen des Verlorengehens zu vermeiden. Die gewogene Probe schüttet man auf ein etwa 1 Quadratzoll grosses Stückchen dünnes Postpapier und wickelt sie darin sorgfältig ein.

Auf die abgeäthmete, in der schwach weissglühenden Muffel stehende Capelle legt man mit Hülfe einer langen, weichfedernden Kluft die erforderliche Bleimenge, je nach dem vorläufig ermittelten Feingehalt, und lässt diese in der hohen Temperatur, welche hinten in der Muffel stattfindet, einschmelzen. Sehr bald erscheint das Blei mit blanker, oxydfreier Oberfläche, da alles sich bildende Oxyd rasch von der Capelle aufgesogen wird. Man fasst nun mit der Kluft die in Papier gewickelte abgewogene Probe an den zusammengedrehten Papierspitzen und legt sie vorsichtig auf das treibende Blei. Das Papier verbrennt augenblicklich und man sieht sich die Probestückchen rasch in dem Blei lösen. Die dadurch hervorgebrachte Abkühlung macht, dass das Blei zu rauchen aufhört, die Oberfläche minder blank erscheint und nicht mehr rotirt. Bei genügend heissem Ofen treten jedoch diese Erscheinungen, das Treiben, sehr bald wieder ein. Wenn eine Probe viel Zinn oder Zink enthält, so muss sie vorher verschlackt werden; bei geringerem Gehalt an diesen Metallen vermag zwar die beim Abtreiben sich bildende Glätte die Oxyde dieser Metalle zu lösen, es kommt aber doch bisweilen vor, dass bei langsamem Einschmelzen viel Zinnoxyd auf der Oberfläche schwimmt. Durch Aufstreuen von etwas gepulverter Glätte kann man es leicht aufsaugen lassen, wenn die Probe heiss treibt. Sobald das Metall lebhaft treibt, fasst man die Capelle sofort mit der Kluft und stellt sie an den vordersten Rand der Muffel. Hat man zwei oder vier Capellen neben einander in einer Reihe aufgestellt, so werden alle mit dem Blei und der Probe rasch hinter einander beschickt und jede, so wie sie zu treiben beginnt, vorgezogen. Um allzu starke Abkühlung der Vorderseite der Capellen zu verhindern, legt man einige kleine Kohlen, welche jedoch niedriger als die Capellen sein müssen, in den zu der Muffel führenden Ausschnitt der Ofenwandung. Man schliesst sofort die Thür des Aschenfalles des Ofens, wodurch der Luftzug durch die Muffel selbst vermehrt, die Temperatur derselben etwas vermindert wird. Genügt dies noch nicht, um den Bleirauch langsam schlängelnd, stark

nach hinten ziehend, aus den Capellen aufsteigen zu sehen, scheint er nicht dicht weiss, ist die Capelle hell, an dem bereits mit Oxyd getränkten Theile nicht braunroth, fangen nicht kleine Flitter von Bleioxyd an sich an dem oberen Theile der Höhlung der Capelle anzusetzen, so geht die Probe für eine Silberprobe zu heiss. Man ergreift dann das Kühleisen, Fig. 16, und hält es dicht über die Capellen, mit dem Stiele etwas höher, so dass die darunter eintretende kalte Luft direct in die Capellen geleitet wird. Es wird rasch die verlangte Temperaturerniedrigung der treibenden Probe erzwingen. Das Kühleisen hat die Form einer kleinen Schaufel, ein etwa 2 Zoll breites, $^1/_4$ Zoll dickes, $1^1/_2$ Zoll hohes Eisenblech an langem Stiel.

Fig. 16.



Man lässt nun die grösste Masse des Bleies bei gleicher Temperatur sich oxydiren und verflüchtigen. Das meiste Bleioxyd, zugleich mit den Oxyden des Kupfers, Zinns u. s. w. zieht sich in die Capellenmasse, an dem oberen Theile der Höhlung derselben an der dem Probirer zugewandten Seite bilden sich, bei richtig gemässigter Temperatur und hinreichendem Luftzutritt feine Krystallflittern von Glätte. So lange die mit Bleioxyd getränkten Theile der Capellenhöhlung braunroth erscheinen, auf dem treibenden Korne zahlreiche leuchtende Punkte schwimmen und sich rasch nach dem Rande ziehen, ist die Temperatur hoch genug, und die Probe wird um so richtiger, je kälter und doch rasch man zu treiben vermag. Beides gleichzeitig lässt sich nur erreichen, wenn die Capelle genügend heiss, das treibende Metall möglichst kalt gehalten wird, indem man durch das eben vorgeschriebene Vorlegen von kleinen Kohlen den Fuss der Capelle vor starker Abkühlung schützt, der Luft aber den freiesten Zutritt zu dem Metall in der ganz vorn in der Muffel stehenden Capelle gestattet. Man wird tiefer in der Muffel sehr viel längerer Zeit bedürfen, um die unedlen Metalle zu oxydiren und dadurch die Verdampfung des Silbers, selbst wenn man bei möglichst niedriger Temperatur treibt, sehr vermehren, ausserdem aber, dass man an Genauigkeit und Zeit Einbusse erleidet, auch schwierig im Stande sein, die Temperatur schnell genug zu steigern, wenn dies zu Ende erforderlich wird und die zu kalt erscheinende Probe zu ersaufen oder zu erfrieren droht. Die zu kalte Capelle kann nämlich die sich bildende Glätte nicht aufsaugen, letztere zeigt sich im geschmolzenen Zustande anfangs als ein flüssiger Ring, das Metall umgebend, bald überzieht sie es ganz und jenes erstarrt.

Treibt man an der Mündung der Muffel und fürchtet, dass das Treiben durch Mangel an Hitze unterbrochen würde, was eintritt, wenn die Capelle nicht nur äusserlich, sondern auch innen schwarz zu werden beginnt, der Bleirauch sehr vermindert erscheint, die Tropfen auf dem Korne nur träge ziehen, das Korn selbst aber roth und mattglänzend wird, so ist die Hülfe leicht. So wie man den Beginn dieser Veränderungen bemerkt oder wenn man sieht, dass das meiste Blei entfernt ist und das Korn deshalb eine höhere Temperatur erfordert, öffnet man rasch den Aschenfall, schiebt die Capelle bis gegen die Mitte der Muffel zurück und legt eine kleine Kohle dicht davor. Die letzten grossen glänzenden Punkte ziehen jetzt rasch über die glänzende Fläche des stark gewölbten Kornes, plötzlich beginnt das Korn

auf einen Augenblick rasch zu rotiren, stärker zu glänzen, viel hitziger zu erscheinen, es zeigen sich Streifen mit den Regenbogenfarben auf seiner Oberfläche, dann hört alle Bewegung auf, das Korn steht, wird matt, erglüht noch einmal heller als zuvor und erstarrt. Diese Farbenerscheinungen und Erglühungen, herrührend von der Oxydation der letzten Bleitheilchen, die man durch das Abtreiben von dem Silber trennen kann, nennt man den Silberblick. Er zeigt sich jedoch nur deutlich und schön, wenn reichlicher Luftzutritt stattfindet. Steht die Capelle zu weit hinten in der Muffel und hat man grössere Kohlen vorgelegt, so sind die genannten Erscheinungen nur undeutlich wahrzunehmen.

Man entfernt nun die vor die Capelle gelegte Kohle und zieht sie dann bald allmälig gegen die Mündung der Muffel. Vorsicht hierbei ist nur dann nöthig, wenn man fast reines Silber abgetrieben hat, weil solche Proben grössere Körner hinterlassen, die leicht spratzen, indem ihre Oberfläche erstarrt, sich zusammenzieht und den inneren, noch flüssigen Kern gewaltsam herauspresst, während zugleich der von dem schmelzenden Silber absorbirte Sauerstoff dann plötzlich entweicht und kleine Silberkügelchen herumwirft oder blumenkohlähnliche Auswüchse erzeugt. Weder eine ersäufte oder erfrorene, noch eine Probe, die gespratzt hat, kann als brauchbar erachtet werden. Bei letzterer ist man nie sicher, dass kein Verlust durch Umherschleudern stattgefunden habe, erstere wird stets zu geringen Silbergehalt ergeben, da man sie zwar wieder zum Treiben bringen kann, jedoch nur durch übermässiges Erhitzen, wobei viel Silber verflüchtigt wird.

Ein gut abgetriebenes Korn muss wohl abgerundet sein, eine rein silberweisse Farbe, etwas glänzende Oberfläche mit schwacher Andeutung von Krystallisation zeigen, auf der unteren Fläche matt weiss und mit blasigen Vertiefungen versehen sein. Nach raschem Erstarren ist meist eine grosse Vertiefung, in der Tiefe glänzend, auf der unteren Seite des Korns vorhanden, bei langsamem Erkalten viele kleine, auf der ganzen Fläche vertheilt, ohne dass darin ein Unterschied für die Schärfe der Probe zu finden wäre. Das Korn muss sich leicht von der noch heissen Capelle mit der Zange abnehmen lassen. Hängt das Korn gar nicht an, ist die Oberfläche mit einem dunklen Häutchen überzogen, die untere Fläche dagegen glatt und glänzend, so enthält es Blei; sitzt es fest an der Capelle, so ist zu vermuthen, dass diese Sprünge oder Risse hatte, dann hat es gewurzelt, indem sich Silber in die Risse gezogen hat. Bliebe dieses auch an dem Korne sitzen, so ist die Probe doch unbrauchbar, weil sie dann stets bleihaltig geblieben ist. Hat man dagegen zu vollständig die Capelle erkalten lassen, so haftet das Korn bisweilen durch erstarrte Glätte fest. Durch ein geringes Zusammendrücken des Korns mit der Zange springen alle etwa anhängenden Capellentheile ab oder können doch mit einem steifen Pinsel von Schweineborsten leicht abgebürstet werden. Da man stets zwei Proben von einer Legirung „die Probe und Gegenprobe“ abtreibt, so vergleicht man erst das Gewicht der beiden erhaltenen Körner, welches gleich sein muss, wenn man die Körner einer Tiegelprobe abgewogen hat, und wägt sie dann zusammen aus. Ihr Gesammtgewicht, in Milligrammen ausgedrückt, entspricht direct ihrem Feingehalt, wenn man zwei halbe Grammen abgetrieben hat. Hätten beide Körner 0,747 Grm. gewogen, so würde man den Feingehalt zu $^{477}/_{1000}$ angeben. In Deutschland wird an den meisten Orten bei Münz-

proben der Gehalt an feinem Silber noch in Loth und Grän, das feine Gold in Karath und Grän angegeben. Man pflegt dann als Probirmark $^1/_{16}$ Loth zu nehmen, dieses in 16 Theile, Lothe, und 288 Grän oder das Loth in 18 Grän zu theilen, Silberproben aber jede zu $^1/_2$ Mark, Goldproben jede zu $^1/_4$ Mark abzuwägen.

Nach d'Arcet sind folgende Bleimengen auf Legirungen von beistehenden Gehalten zu verwenden:

Die Legirung besteht aus Silber.	Kupfer.	Bleigewicht.	Verhältniss des Bleies zum Kupfer.
1,000	0,000	0,3	—
0,950	0,050	3	60 : 1
0,900	0,100	7	70 : 1
0,800	0,200	10	50 : 1
0,700	0,300	12	40 : 1
0,600	0,400	14	35 : 1
0,500	0,500	16 — 17	32 : 1
0,400	0,600		26,6 : 1
0,300	0,700		22,8 : 1
0,200	0,800		20,0 : 1
0,100	0,900		17,7 : 1
0,000	1,000		16,0 : 1

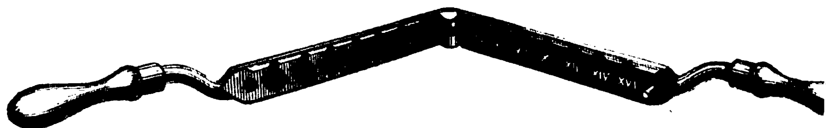
Die zum Abtreiben von reinem Silber in dieser Tabelle vorgeschriebene Bleimenge ist viel zu gering. Man muss der Capelle eine so hohe Temperatur geben, wenn man reines Silber nur mit $^1/_3$ seines Gewichtes an Blei zum Schmelzen und Treiben bringen will, dass eine bedeutende Silberverdampfung unvermeidlich ist. Uebrigens ist ein so genaues Einhalten des geringsten Bleiverbrauchs auch keineswegs nothwendig. Wenn man, wie oben beschrieben, verfährt, kalt an der Oeffnung der Muffel treibt und heiss blicken lässt, so genügt es, je nach dem Gehalt sechs verschiedene Bleimengen anzuwenden. Für je ein Gramm oder eine Mark der Legirung werden gebraucht:

Grm. Blei.	Wenn die Legirung enthält Mgr. Silber.	Mark Blei.	Wenn die Legirung enthält Silber Loth.	Grän.
4	1000 — 950	4	15	9
6	950 — 900	6	14	9
8	900 — 850	8	13	9
12	800 — 750	12	12	—
14	750 — 650	14	11	—
16	600 — 0	16	10	u. weniger.

Um das Blei nicht abwägen zu müssen, kann man es in eine Form, Fig. 17 (a. f. S.), giessen. Dieselbe besteht aus zwei Eisenschienen, die an einer ihrer schmalen Seiten hölzerne Handgriffe haben, an der entgegenstehenden durch ein Charnier so verbunden sind, dass sie sich fest zusammenlegen lassen. Die eine Schiene ist ganz eben, in die andere sind halbkugelförmige Vertiefungen eingedreht von der Art verschiedener Grösse, dass Bleistücke von gewünschter Schwere erhalten werden; in die Halbkugeln eingeschlagene Zahlen markiren die Schwere jedes Bleistückes. Die Eisenschienen sind oben etwas ausgehöhlt, so dass darauf gegossenes Blei alle durch Eingüsse damit verbundene

Kugelhöhlungen ausfüllen kann. Die Bleihalbkugeln werden dann mit einer scharfen Zange abgekniffen. Das zu verwendende Blei muss frei

Fig. 17.



von Silber sein. Zu den gewöhnlichen Proben genügend silberfreies Blei, welches nicht über 0,00001 Silber enthält, findet sich im Handel Muss man es sich selbst darstellen, so erhitzt man reines Bleiweiss in einem Thontiegel zum Schmelzen, streut, wenn die Glätte geschmolzen ist, einigemal etwas Kohlenstaub darauf, wodurch kleine Mengen reducirt werden, als Bleikugeln niedersinken, fast alles Silber in sich aufnehmen und sich am Boden zu einem silberhaltigen König vereinigen. Nach dem Erkalten zerschlägt man den Tiegel, trennt den Bleikönig und reducirt die Glätte im Kohlentiegel. Das hierbei erhaltene Blei ist meist genügend silberfrei.

Am besten ist es jedoch, Bleizucker auf einer eisernen Schale so stark zu trocknen, bis er sich lebhaft zu zersetzen beginnt. Den Rückstand zerreibt man und mischt ihn mit $^1/_4$ seines Gewichtes Potasche, der man 10 Proc. Salpeter beigemengt hat, bringt das Gemisch in einen hessischen Tiegel, der nur zur Hälfte davon angefüllt wird, erhitzt anfangs langsam, zuletzt bis zum Schmelzen der Salze. Der Bleiregulus ist stets vollkommen goldfrei und hält nicht über 10 Milligramme Silber im Kilogramm.

Wenn man das Abtreiben auch unter Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln vornimmt, so ist, wie schon oben erwähnt, ein Silberverlust doch nie zu vermeiden, und dieser steigt in dem Verhältniss, als das Silber mit mehr unedlem Metall legirt ist, bis dass etwa gleiche Theile beider gemengt sind, dann nimmt er wieder ab.

Folgende Tabelle zeigt, wie viel Silber dem durch Cupellation gefundenen Gehalte einer Legirung hinzuzurechnen ist, wenn man genau die oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln beobachtet; die angeführten Werthe sind jedoch nur annähernd richtig, da sie je nach der Schnelligkeit des Abtreibens bei etwas höherer Temperatur u. s. w. etwas abweichend ausfallen.

Wahrer Silbergehalt.	Durch Capellenprobe gefundener.	Verlust.
1000	998,5	1,5
950	947,0	8
900	896,0	4
800	795,7	4,8
700	695,4	4,6
600	595,4	4,6
500	495,4	4,6
400	896	4,0
800	297,8	2,7
200	197,5	2,5
100	99	1

Der Verlust an Silber ist jedoch eigentlich noch grösser, als er hiernach erscheint, denn das durch Abtreiben erhaltene Silberkorn ist keineswegs reines Silber, es enthält stets eine nennenswerthe, circa $^{1}/_{1000}$ betragende Menge von Blei und eine noch weit geringere Spur von Kupfer. Reducirt man die von vielen Proben gesammelten Capellen, so wird man stets etwas mehr Silber finden, als der Rechnung nach darin vorhanden gewesen sein könnte, was ebenfalls den Beweis liefert, dass die Körner nicht reines Silber sein konnten, da auch etwas Silber noch durch Verdampfung verloren geht; dies ist jedoch eine sehr geringe Menge.

Wenn man durch Cupellation den Goldgehalt einer Legirung bestimmen will, so muss man, wie schon oben erwähnt, annähernd die Verhältnisse der gemischten Metalle kennen. Man wird selten in der Lage sein, eine völlig silberfreie Legirung zu untersuchen. Um durch Salpetersäure das Silber aus dem Korne auflösen zu können, muss es mindestens zweimal so viel als das Gold dem Gewicht nach betragen. Ist nicht so viel Silber in der Legirung enthalten, so fügt man das Fehlende an reinem Silber hinzu. Selbst aber wenn nur Kupfer mit reinem Golde legirt worden, würde man zweckmässig obige Quantität von Silber zusetzen, weil auch bei Anwendung von sehr viel Blei zum Abtreiben eine bemerkbare Menge Kupfer mit dem Golde legirt bleibt, wenn kein Silber vorhanden ist. Aber auch dann noch bedarf man ungefähr doppelt so viel Blei, um das Kupfer vollständig von dem Golde abzutreiben, als wenn es nur mit Silber legirt gewesen wäre.

Man nimmt bei einem

Goldgehalt in der Mark		Goldgehalt in 1000 Thln.	Blei
24	Karath	1000	8faches Gewicht
$23\frac{1}{2}$ — 22	„	980 — 920	12 „ „
22 — 21	„	920 — 875	16 „ „
21 — 18	„	875 — 750	20 „ „
18 — 14	„	750 — 600	24 „ „
14 — 8	„	600 — 350	28 „ „
8 — 0	„	300 — 0	32 „ „

Uebrigens verfährt man ähnlich wie bei der Silberprobe, hält nur den Ofen beträchtlich heisser, schmilzt zuerst das Blei auf der abgeäthmeten Capelle ein und lässt es sehr heiss treiben, setzt dann die $^{1}/_{4}$ Probirmark der abgewogenen, nebst dem nöthigen Silber in ein Papier (Scarnitzel) eingewickelten Probe zu, lässt einschmelzen, zieht die Capelle etwas vor, um stärkeren Luftzutritt zu gestatten, hält sie jedoch fast so heiss, wie beim Blicken der Silberprobe, und lässt zuletzt in heller Rothgluth blicken. Man zieht die Capelle nach dem Erstarren des Kornes nur allmälig an die Oeffnung der Muffel, obwohl man nicht leicht das Spratzen zu fürchten hat. Zu rasch erstarrte Körner sind aber oft spröde und werden selbst durch nochmaliges Glühen nicht weich. Man hebt das Korn aus der Capelle, lässt es vollständig erkalten, drückt den Rand mit der Kornzange rund herum etwas flach, bringt es zurück in die Muffel auf eine umgestülpte Capelle, wo man es bis zum schwachen Rothglühen erhitzt, dann auf dem Amboss abkühlt und mit einem flachen Hammer zu einer runden Platte von etwa $^{1}/_{3}$ Zoll Durchmesser ausplättet, mit der Vorsicht,

zuerst am Rande herum zu hämmern und nur nach und nach die Mitte mit den Hammerschlägen zu treffen. Die so erhaltene kleine runde Platte glüht man nochmals aus und streckt sie nach dem Erkalten in einem kleinen Walzwerk bis zu $1^1/_2$ Zoll Länge, glüht das Blech, aber mit Vorsicht, weil es bei zu heftigem Glühen bisweilen blasig wird oder gar an den Rändern schmilzt, wobei leicht Verlust entsteht.

Das Blech rollt man mit Hülfe einer kleinen Drahtzange spiralförmig auf und bringt es in einen Kolben von beistehender Form, Fig. 18, in den man 6 bis 10 Grm. Salpetersäure von 22° B. gegeben hat. Erwärmt wirkt die Säure rasch ein; sobald die Entwickelung der salpetrigen Säure aufgehört hat und man keine Blasen mehr von dem Metallröllchen aufsteigen sieht, giesst man die Silberlösung ab, giebt Salpetersäure von 34° B. darauf und lässt zehn Minuten kochen, giesst diese wieder ab und kocht nochmals mit Säure von derselben Stärke eine gleich lange Zeit, welche nicht abgekürzt werden kann, ohne merkliche Mengen von Silber in dem Golde zu lassen. Nachdem man auch diese Säure abgegossen, wäscht man das im Kolben noch befindliche Gold durch dreimaliges Uebergiessen mit ausgekochtem, noch warmem destillirten Wasser ab, füllt dann den Kolben bis zum Rande mit Wasser, deckt einen kleinen Tiegel von unglasirter Porcellanmasse, Biscuit, darauf und dreht geschickt um; das Gold fällt in den Tiegel; man hebt langsam den Kolben bis an den Rand des Tiegels, so dass letzterer sich mit Wasser füllt, und entfernt dann den Kolben rasch. Durch langsames Neigen des Tiegels giesst man das über dem Golde stehende Wasser ab, bedeckt den Tiegel mit einem Deckel aus derselben Masse, setzt ihn erst vor die Oeffnung der Muffel, um ihn zu trocknen, was sehr rasch geschieht, indem das Wasser, von der Tiegelmasse aufgesogen, an der Aussenfläche verdampft und bei noch so schnellem Erhitzen nie ein Aufkochen von mit dem Golde in Berührung befindlichem Wasser statthaben kann, was unfehlbar ein Herumschleudern des Goldes, somit leicht Verlust zur Folge haben würde. Dann erhitzt man bis zum Hellrothglühen, jedoch nicht bis zum Schmelzen des Goldes. Dieses zieht sich stark dabei zusammen und bildet selbst, falls es pulverförmig war, einen zusammenhängenden Schwamm; hat man nicht genügend erhitzt, so bleibt das Gold sehr porös und absorbirt so viel Feuchtigkeit und Luft, dass es dadurch auf der Wage merklich schwerer erscheint. Alle die beschriebenen Hantirungen sind sehr leicht, wenn man es mit einem Goldkorne zu thun hatte, was auf 1 Thl. Gold mindestens 2 Thle. Silber enthielt. Bei geringerem Silbergehalt umhüllt das Gold das Silber, schützt es vor der Einwirkung der Salpetersäure, indem es nicht hinreichend porös wird, bei mehr als dreifachem Silbergehalt zerfällt das Gold in Stückchen oder Staub, der sich freilich etwas leichter von der grössten Menge des Silbers befreien lässt, so dass einmaliges Kochen mit verdünnter und concentrirter Säure genügt, der aber etwas grössere Sorgfalt beim Sammeln im Tiegel erfordert. Bei einiger Uebung gelingt doch auch dies mit Sicherheit ohne Verlust. Beträgt das Gold nicht über $^1/_8$ des Silbergehaltes, so plättet man das Korn nicht aus, sondern wirft es direct in die Säure. Wenn man den Kolben im Tiegel umgedreht hat, muss man ihn senkrecht darin erhalten, damit sich feiner Goldstaub nicht an den Wänden anlege, sondern herabgleite, warten, bis sich

Fig. 18.



aller Goldstaub gesenkt hat, durch einige schwache Schläge unter den Boden des Tiegels nach Entfernung des Kolbens das Pulver in der Spitze der Tiegelhöhlung sammeln und das Wasser dann langsam abfliessen lassen. Hat man eine Legirung, die nur 1 Proc. oder weniger Gold in dem Silber enthält, so ist es zweckmässig, als erste Säure eine solche anzuwenden, die schon einmal gedient hat, somit theilweise mit Silber gesättigt ist. Sie greift die Legirung weniger rasch an und das Gold flockt besser, d. h. es hängen die einzelnen Goldtheilchen mehr zusammen, bilden eine schwammige Masse, die sich beim zweiten Uebergiessen mit concentrirter Säure, namentlich wenn diese heiss angewandt wird, stark zusammenzieht, dadurch schwer wird und sich leicht und vollständig absetzt.

Wenn man zur Controle chemisch reines Gold mit der doppelten Menge Silber legirt und genau nach der Vorschrift einmal mit verdünnter, zweimal fünfzehn Minuten lang mit concentrirter Salpetersäure kocht, das zurückbleibende Röllchen stark glüht, so erhält man vollkommen genau das angewandte Gewicht Gold. Dieses Gold ist aber nicht chemisch rein. Treibt man solches Gold nochmals unter Zusatz von seinem doppelten Gewicht Silber ab und löst dieses durch Salpetersäure auf, so wird man einen ungefähr 0,0003 betragenden Verlust erleiden. Reducirt man die benutzten Capellen, so wird man sie nicht allein silberhaltig finden, sondern in dem Silber $1^1/_2$ bis 2 Proc. Gold nachweisen können. Hat man mehr Silber als das doppelte Gewicht Silber angewandt, so ist der Silberrückstand im Golde merkwürdigerweise grösser als im ersteren Falle, und zwar procentisch am grössten, wenn sehr wenig Gold enthaltendes Silber mit Salpetersäure ausgekocht wird.

Man war früher der Ansicht, dass mindestens 3 Thle. Silber auf 1 Thl. Gold in den abgetriebenen Körnern enthalten sein müsste, wenn die Lösung des Silbers möglichst vollständig gelingen solle, und nannte diese Trennung daher die Scheidung durch die Quart, Quartirung, Quartation. Das zuzusetzende Silber nennt man Inquartationssilber. Aber schon Kandelhard hat bewiesen, dass $2^1/_2$ Thle. Silber besser dem Zweck entsprechen, und Pettenkofer [1]) hat gezeigt, dass 2 Thle. Silber richtigere Resultate liefern, dass man aber nicht viel unter diesen Betrag herabgehen darf, da $1^1/_2$ Thle. Silber schon nicht mehr genügen, indem Salpetersäure auch bei langem Kochen noch ungefähr $^1/_2$ Proc. in dem Golde zurücklässt. Der Uebelstand, dass wenig Gold und viel Silber enthaltende Legirungen bei aller Vorsicht dennoch nur ein an Silber etwas reicheres Gold hinterlassen, hat für die Praxis keine Bedeutung, da das Silber nicht über 0,0005 des Goldgewichtes beträgt und der Verlust durch den Capellenzug dadurch ausgeglichen wird.

Da Goldproben immer heiss und mit grösseren Bleimengen abgetrieben werden müssen, so kann die genaue Bestimmung des Silbergehaltes durch Abtreiben nicht gelingen, der Silberverlust kann 1 bis 2 Grän oder 4 bis 6 Milligramme leicht erreichen. Kommt es daher auf die Ermittelung des Silbergehaltes genau an, so muss man, falls nicht Silber genug vorhanden, die Probe mit einer genügenden, genau ge-

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. 104, S. 128.

wogenen Menge Silber zusammenschmelzen, in Salpetersäure lösen und mit einer titrirten Kochsalzlösung den Gehalt bestimmen.

Dies ist auch der einzig sichere Weg, um Silber in platinhaltigen Legirungen zu bestimmen. Die Legirungen des Platins, welche in der Praxis vorkommen, sind in der Regel gold-, silber- und kupferhaltig. Ist der Platingehalt gering, so kann man das Abtreiben wie gewöhnlich vornehmen, muss aber bei etwas stärkerer Hitze und mit etwas mehr Blei treiben. Die Körner erscheinen jedoch dabei stets auf der Oberfläche krystallinisch, mit mehr abgerundeten Rändern. Der Verlust der Probe beim Abtreiben ergiebt annähernd den Kupfergehalt. Zweckmässig ist es, das Probekorn noch einmal mit vier Bleischweren abzutreiben, ehe man es weiter behandelt. Beträgt das Silber nicht mindestens doppelt so viel als das Platin und Gold zusammen, so muss man das Fehlende zusetzen, ehe man abtreibt. Beträgt aber das Silber mehr als das Dreifache, so setzt man so viel Gold zu, dass das oben angegebene Verhältniss erreicht wird. Ein so erhaltenes Probekorn plättet man aus und kocht es mit concentrirter Schwefelsäure dreimal während zehn Minuten, süsst das zurückbleibende Goldplatinröllchen mit Wasser aus und glüht.

Ein zweites Probekorn kocht man mit Salpetersäure wie eine Goldprobe; durch die Gegenwart des Silbers wird die Lösung des Platins vermittelt. Man ist aber nie ganz sicher, dass das Gold nicht noch Platin enthalte. Man treibt es daher unter Zusatz seines doppelten Gewichtes an Silber mit wenig Blei ab und überzeugt sich nach dem Ausziehen des Silbers mit Salpetersäure, ob kein Platin mehr vorhanden war. Die Gewichtsdifferenz dieses Proberöllchens aus reinem Golde mit dem durch Auskochen mit Schwefelsäure erhaltenen weist den Betrag des Platingehaltes nach.

War Palladium in der Legirung, so verursacht dieses keine besonderen Schwierigkeiten; es löst sich in der Salpetersäure mit brauner Farbe.

Nicht selten finden sich namentlich in russischem Golde beträchtliche Mengen von Osmium-Iridiumkörnern. Diese legiren sich nicht. Schmilzt man eine grössere Menge solchen Goldes und erhält es einige Zeit flüssig, so senken sie sich alle zu Boden und werden leicht an ihrer stahlgrauen Farbe sowie an ihrer grossen Härte erkannt, indem beim Anfeilen eine gute Feile schreit und glänzende oder ausgesprungene Zähne zeigt.

Treibt man solches Gold ab, so sieht man auf dem ausgekochten und geglühten Goldröllchen feine schwarze Punkte; war mehr Osmium-Iridium vorhanden, so zeigt sich das Goldröllchen an einzelnen Stellen aufgesprungen und ein schwarzer Staub sitzt in den Sprüngen. Die Menge des Osmium-Iridiums ist leicht zu bestimmen, da es sich nicht in Königswasser löst. Ist viel Osmium-Iridium vorhanden, so lässt sich die Masse nicht abtreiben.

Alle platinhaltigen Legirungen sollten jedoch stets auf nassem Wege untersucht werden, wo sie geringe Schwierigkeiten bieten, während sich nie genaue Resultate durch Abtreiben erzielen lassen.

II. Abtreiben im Grossen.

Die grösste Menge des Bleies, welches gewonnen wird, ist silber-, meist auch goldhaltig, und häufig so reich daran, dass es vortheilhaft

ist, direct alles Blei durch oxydirendes Schmelzen in Glätte zu verwandeln, um Silber oder goldhaltiges Silber zu gewinnen, und jene aber als solche zu verwerthen oder wieder zu Blei zu reduciren. Da das Blei neben dem Silber häufig noch geringe Mengen anderer Metalle, als Kupfer, Arsen, Antimon, Zink, Nickel, enthält, diese aber bei dem Abtreiben theils zu Anfang, theils zuletzt ihrer grössten Masse nach abgesondert werden können, das Blei aber mit diesen Verunreinigungen nur geringen Werth haben würde, so ist die Operation doppelt lohnend. Dem chemischen Vorgange nach stimmt dieselbe vollkommen mit dem Cupelliren im Kleinen überein, sie wird aber in grossen Oefen und zwar stets so vorgenommen, dass man sie nicht auf einmal vollendet, sondern erst den grössten Theil des Bleies als Glätte abfliessen lässt und nur den silberreichen Rückstand auf einer grossen Capelle, Test genannt, welcher, wie die Capellen der Probirer, die Glätte in sich aufnehmen kann, von dem Rest des Bleies und der übrigen oxydabeln Metalle befreit.

In Deutschland bedient man sich in der Regel der Treiböfen, wie die Figuren 19 und 20 darstellen. Es sind dies Gebläseflammöfen mit concavem Heerde. Dieser besteht aus drei Schichten. Die unterste ruht auf dem Grundmauerwerk, welches mit Luftcanälen, Abzüchten, durchzogen ist. Sie besteht aus einer lockeren Schlackenschicht und dient besonders dazu, um der Feuchtigkeit, welche beim Erhitzen aus den oberen Schichten entweichen muss, Abzug zu gestatten, und heisst Schlackenheerd. Darauf wird schalenförmig eine Schicht feuerfester Ziegelsteine gesetzt, welche Ziegel- oder Lehmheerd genannt wird, und diese wieder mit einer 5 bis 6 Zoll dicken Lage von Mergel, *m*, Fig. 19, bedeckt, welche den eigentlichen Treibheerd bildet. Häufig wird in der Mitte eine engere Vertiefung angebracht, in der sich das Silber sammelt. Wo kein geeigneter Mergel sich findet, wird die Treibsohle wohl auch aus einem Gemenge von 5 Thln. gepulvertem kohlensauren Kalk mit 1 Thl. Thon, die man etwas anfeuchtet und feststampft, gebildet. Früher nahm man dazu ausgelaugte und calcinirte Holzasche, die man bisweilen mit gepulver-

Fig. 19.

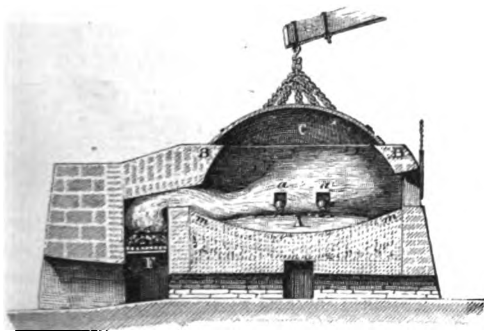
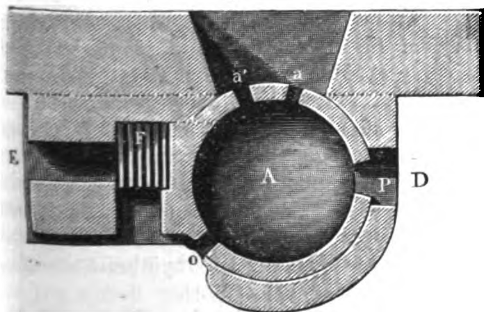
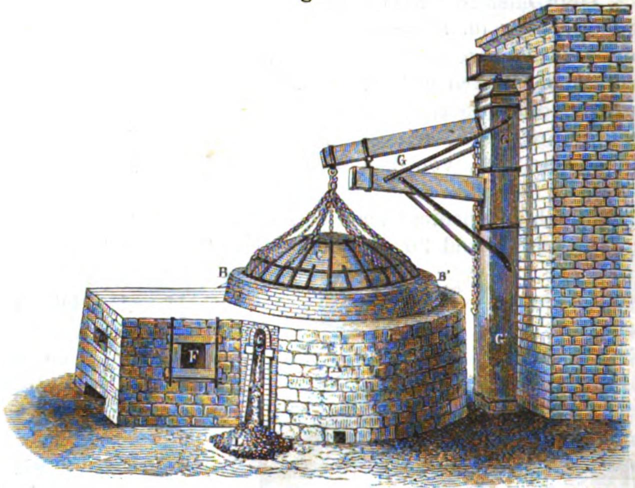


Fig. 20.



ter Knochenasche versetzte. Diese Heerddecken werden von einem aus grossen Bruchsteinen gebildeten, den Umfang des unteren Ofens darstellenden Mauerkranz, Hauptkranz, eingeschlossen. Ueber diesem befindet sich der kleine oder Ziegelkranz, welcher nach oben etwas eingezogen ist und auf dem die bewegliche Haube oder der Treibhut ruht. Dieser besteht aus einem Gerippe von gusseisernen Schienen, *C*, Fig. 21, in welche eine grosse Anzahl nach innen ge-

Fig. 21.



richteter eiserner Doppelhaken, Federn, genietet ist, die dazu dienen, einer dicken Schicht von feuerfestem Thon, der die ganze Innenseite der Haube bildet, Festigkeit und Zusammenhang zu geben, was man durch Verbinden der einzelnen Federn mit netzartig gespanntem Eisendraht häufig noch vervollkommnet. Mittelst eines Krahnes *G*, Fig. 21, kann die Haube nach Beendigung der Arbeit zur Seite gebracht werden. Das Herausnehmen des gebrauchten Mergelheerdes und die Herrichtung eines neuen wird dadurch sehr erleichtert. *F* ist der Rost und Aschenfall, *c* das Glättloch, aus dem die in Masse sich bildende geschmolzene Glätte abgelassen wird. *P*, Fig. 20, die Eintragöffnung, unberechtigt Schürloch genannt. Sie kann durch einen eisernen Schieber verschlossen werden und dient einerseits zum Einbringen und Nachsetzen der Werke, der silberhaltigen Bleibarren, welche anfangs auf dem Heerde keinen Platz fanden; andererseits gestattet sie zumeist den Verbrennungsproducten den Abzug. An manchen Orten leitet man die Verbrennungsproducte durch Züge in mit dem Schornstein verbundene Kammern, damit sie dort die beigemengten Oxydtheile absetzen, da der Rauch stets silberhaltige Bleidämpfe fortführt.

In England hat man Treiböfen mit feststehender Haube und beweglichen Heerden, wie die Figuren 22 und 23 darstellen. *a* ist der Aschenfall, *r* der Rost, *s* das Schürloch zum Nachgeben des Brennmaterials. Ueber die Brücke gelangt die Flamme durch den kurzen, abwärts dem Heerde *h* zugeneigten Canal *b* in den Ofen. Der Heerd wird ausser dem Ofen in dem auf seiner unteren Seite mit eisernen Querschienen versehenen elliptischen eisernen Testring geschlagen,

dann eingeschoben, durch Unterlegen der Keile *n* gegen die hufeisenförmige Platte *e* gehoben. Diese ist auf ihrer oberen Fläche mit einer

Fig. 22.

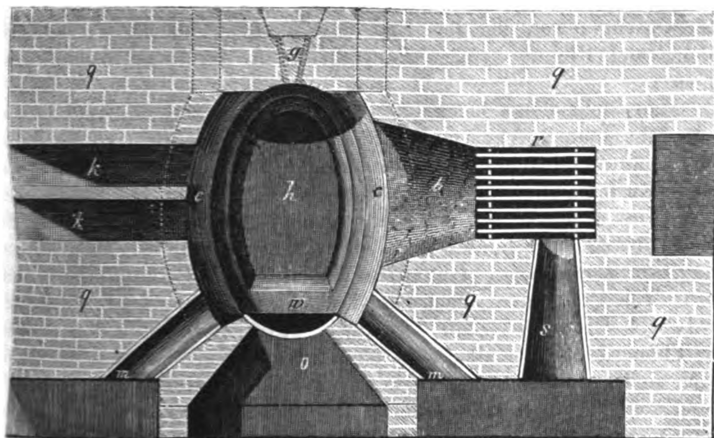
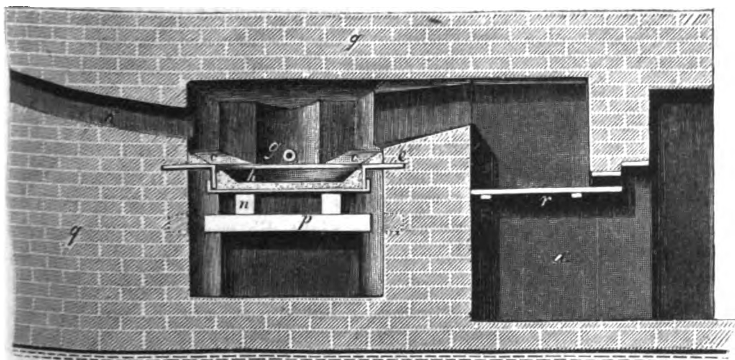


Fig. 23.



gegen den Test abfallenden Schicht feuerfesten Thons bedeckt. *k* sind neben einander liegende Füchse, welche eine gleichmässigere Ausbreitung der Flamme bewirken, als einer vermöchte; *g* die Form oder, wie man es bei diesen Oefen nennt, die Kanne; *o* das Arbeitsloch, *m* zwei Canäle, durch welche die einzusetzenden Werke bis an den Test geschoben werden, wo sie herunterschmelzen und sich auf dem Heerde verbreiten, *w* ein Ausschnitt im Heerde, durch den die sich bildende Glätte abfliesst und sich unten im Ofen sammelt.

Die Arbeit wird nun auf folgende Weise geleitet. Man beginnt, nachdem der Heerd mit so viel Werken beschickt worden ist, als er im geschmolzenen Zustande fassen kann, bei gelindem Feuer das Blei einzuschmelzen (Weichfeuern), setzt, wenn man nicht so viel Werke auf den Heerd legen konnte, ohne ihn zu beschädigen, so lange vorgewärmte Werke nach, bis der Heerd gefüllt ist, öffnet nun das bisher mit Steinen zugesetzte Glättloch oder die Ofenbrust und erniedrigt den Heerdrand an dieser Stelle durch Einschneiden mit dem Glätt-

haken bis zu dem Niveau der geschmolzenen Bleimasse, indem man zwei Rinnen, Glättgassen, bildet. Das Werkblei beginnt alsbald sich mit einer Oxydschicht zu überziehen, die rasch an Menge zunimmt. Diese erste sich bildende Glätte ist sehr unrein, sie enthält grosse Mengen von den dem Blei beigemengten, leicht oxydabeln Metallen, viel Bleisuboxyd, und erscheint in der Regel dadurch ganz schwarz.

Man zieht diese Decke mit eisernen Kratzen ab, weshalb man diese Masse auch Abzug nennt. Es ist dabei nicht zu vermeiden, dass etwas metallisches Blei mechanisch mitgerissen werde. Die chemische Zusammensetzung des Abzuges ist natürlich, je nach der der eingeschmolzenen Werke und manchen anderen Umständen, sehr wechselnd. Namentlich findet man noch rohe Erztheile, Stückchen des Heerdes u. s. w. darin. Berthier fand folgende Bestandtheile in dem Abzug von Poulaouen: 35,1 Bleioxyd, 4,8 Antimonoxyd, 4,6 Kupferoxyd, 5,4 Eisenoxyd, 5,0 Zinkoxyd, 6,8 Schwefel, 5,8 Kieselerde, 0,8 Thonerde, 0,7 Kalk, 32,4 metallisches Blei. Nickel und Arsen finden sich ebenfalls häufig darin, und auch Silber fehlt nie.

Nachdem der Abzug entfernt, schliesst man wieder die Ofenbrust, feuert stärker und hängt das Gebläse ein. Sobald die geschmolzene Metallmasse an ihrer Oberfläche eine lebhaft kochende Bewegung zeigt, öffnet man wieder das Glättloch und zieht die noch immer schwarz erscheinende Glätte, welche nun Abstrich genannt wird, heraus. Auch sie enthält noch eine beträchtliche Menge Silber beigemengt, viel Antimon und Kupfer. Berthier fand im Poulaouen neben 84,4 Bleioxyd 9,0 Antimon, 8,0 Kupferoxyd und 5,0 Schwefel. Häufig ist es erforderlich, noch einen zweiten Abstrich zu nehmen, oft sogar mehrere, so lange bis die Glätte mit ihrer eigenthümlichen braunen Farbe erscheint, was nicht eher eintritt, bis das meiste Kupfer oxydirt und entfernt worden ist. Die als Abstrich gewonnene Glätte wird für sich weiter verarbeitet, einmal, weil sie nicht die vom Handel geforderten Qualitäten besitzt, dann aber auch, weil sie stets zu silberreich ist. Sobald die Glätte die gehörige Farbe zeigt, feuert man gleichmässig fort und giebt den erforderlichen Wind durch die Kannen. Diese sind etwas abwärts gegen den Heerd gerichtet, es hängen aber vor den Oeffnungen derselben noch leicht bewegliche Eisenbleche, welche nur durch den Wind gehoben werden und ihn auf die schmelzenden Werke lenken. Meistens sind ausserdem noch die Kannen verstellbar, so dass man ihnen in dem Maasse, als durch Entfernung der sich bildenden Glätte die Oberfläche des Metalls im Heerde sinkt, eine steilere Richtung geben kann.

Die Glätte bildet bald einen 6 bis 8 Zoll breiten Ring um die treibende Metallmasse und soll dieselbe stets zum Theil bedecken. Beides ist erforderlich, weil, wenn man die Werke ganz blank treiben lässt, mechanisch viel Silber mit fortgerissen wird und, wenn man nicht einen breiten Glätterand stehen lässt, das in der Glätte enthaltene Silberoxyd keine Zeit findet, durch metallisches Blei wieder reducirt zu werden. Derselbe Uebelstand aber zeigt sich, wenn man zu viel Glätte stehen lässt, weil sie dann zu wenig mit dem Blei in Berührung kommt, oder wenn man zu kalt treibt, so dass die Glätte dickflüssig wird. Wind und Feuer müssen so regulirt werden, dass Glätte gleichmässig und dünnflüssig abläuft, ohne dass die Temperatur höher wird, als

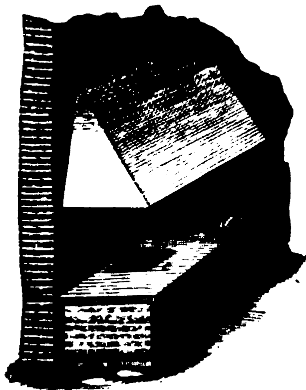
hierzu erforderlich ist, weil sonst Blei und auch Silber verdampft und zu viel Glätte von dem Heerde aufgesogen wird.

Man erniedrigt fortwährend die Glättgassen, um das Ablaufen in der angegebenen Art zu leiten. Zuletzt muss man das Feuer verstärken, die nun sich bildende Glätte allein sammeln, da sie so silberreich ist, um eine nochmalige Verarbeitung zu lohnen. Bilden sich nun nur noch langsam Häutchen von Glätte auf dem Silber und verschwinden sie rasch, werden dabei immer deutlicher und glänzender farbige Streifen sichtbar, was man das Blicken des Silbers nennt, so pflegt man die Arbeit zu unterbrechen, die Haube abzuheben, das Silber durch Besprengen mit Wasser abzukühlen und mit dem Silberspiess herauszuheben. 100 Centner Werkblei können auf diese Weise binnen 24 Stunden bis zum Blick abgetrieben werden. Es pflegt das Silber dann durchschnittlich 14löthig zu sein, circa 12 Proc. Blei und Kupfer zu enthalten. Waren die Werke sehr arm, so treibt man in der ersten Arbeit nur 85 bis 90 Proc. ab, Armtreiben, und macht dann mit den hierdurch concentrirten und gesammelten Werken ein Reichtreiben.

Die von mehreren Treiben gewonnenen Blicksilber werden in einem, dem Treibofen vollkommen ähnlichen, nur kleineren Ofen, dem Feinbrennofen, auf dessen Heerd eine zolldicke Lage von Holz- und Knochenasche aufgestampft worden ist, völlig abgetrieben; der Heerd saugt hier alle sich bildende Glätte auf; man bedarf daher keines Glättloches, auch keines Gebläses. Nachdem man den Heerd gut angewärmt hat, setzt man das Blicksilber auf, schmilzt hitzig ein, lässt kühl treiben und möglichst heiss blicken. Ist die Operation gut ausgeführt, so enthält das Brand- oder Feinsilber nur 0,002 fremde Metalle. Beim Erkalten spratzt es stark.

In früheren Zeiten bildete man in eisernen Ringen grosse Capellen, sogenannte Teste, und trieb in diesen das Blicksilber in einer Art Muffelöfen oder vor dem Gebläse auf einem Heerdofen, Silberaffinir- oder Feinbrennheerd, ab, wie Fig. 24 zeigt.

Fig. 24.



An anderen Orten wendet man Oefen mit fester Haube und beweglichem Heerde, den englischen Treiböfen ähnlich, zum Feinbrennen an.

Diejenige Glätte, welche nach dem Abstrich sich bildet, ist die reinste und silberärmste, obwohl nie silberfrei. Sie gelangt in den Handel oder wird, reducirt, zu Glättblei verfrischt. Die gegen Ende des Treibens sich bildende heisst Vorschläge- oder Scheidenglätte; bei silberreichen Werken ist dies das ganze letzte Drittheil, sie wird reducirt und wieder zu Reichblei abgetrieben. Die Abzüge und Abstriche sind stets noch reicher an Silber, wahrscheinlich wegen ihres Schwefelgehaltes; sie werden deshalb so gut wie die Heerde, welche 1½ bis 2 Zoll tief sich voll Glätte saugen, die im Centner 4 bis 6 Loth Silber enthält, wieder zu gute gemacht.

Trotz aller Vorsicht verliert man jedoch durch die Treibarbei stets 10 bis 15 Proc. an Blei, und mit jedem Centner Blei 2 bis 4 Lot Silber. *V.*

Abziehen (*abstrahere*; *abstraire*), so bezeichnete man frühe hauptsächlich die Destillation einer Flüssigkeit über einen Körper, ur die flüchtigen Theile desselben mit den Wasserdämpfen zu verflüchti gen. In den pharmaceutischen Laboratorien werden namentlich Pflan zentheile mit Wasser destillirt oder „abgezogen", um die destillirte Wässer zu erhalten, mehr oder weniger gesättigte Lösungen des ätheri schen Pflanzenöls in Wasser. Statt Wasser kann man auch Weingeis über eine Pflanze und dergleichen abziehen, und erhält so einen „ab gezogenen" Spiritus oder Geist (*Spiritus abstractus*). (*P.*) *Fe.*

Abzug nennt man wohl die beim Schmelzen von Metallen sic auf der Oberfläche sammelnden Unreinigkeiten.

Acacin ist eine Benennung des reinen arabischen Gummis, her geleitet von der Abstammung des letzteren von verschiedenen Acacien arten. Vergl. d. Art. Arabin und Gummi. *Wp.*

Acadiolith nannte Thomson ein Mineral von Neu-Schottland, von welchem Hayes[1]) später gezeigt hat, dass es ein Chabasit (s. d.) ist, der sich chemischerseits durch hohen Alkaligehalt auszeichnet. *Th. S.*

Acajougummi. Verschiedene Substanzen werden mit diesem Namen bezeichnet.

Aus dem Stamme von *Anacardium occidentale L.*, dem Caschunuss- oder westindischen Elephantenlausbaum, fliesst eine gummöse Materie, die in gelben, unregelmässigen, mit Rissen und Blasen versehenen, gegen das Licht gehalten oft irisirenden Stücken in den Handel kommt. Die Masse klebt beim Kauen stark an die Zähne, löst sich sehr schwer in Wasser. Die Lösung wird weder durch Borax noch durch schwefelsaures Eisenoxyd gefällt. Sie besteht aus einem Gemenge von gewöhnlichem Gummi und Bassorin, nach H. Trommsdorf.

Ferner wird das aus dem Mahagoni- oder Acajoubaum ausfliessende Gummi, welches unserem Kirschgummi überaus ähnlich ist, mit demselben Namen belegt, und endlich nennt Vieira de Mattos eine in den Elephantenlausnüssen enthaltene Substanz *Gomme d'acajou.* (*V.*) *Fe.*

Acajouharz befindet sich in den Früchten des *Anacardium occidentale*, den westindischen Elephantenlausnüssen, die im Inneren einen den Mandeln ähnlich schmeckenden Kern enthalten, deren Pericarpium aber von zwei, etwa eine Linie von einander abstehenden Lamellen gebildet wird, zwischen denen sich das Harz eingeschlossen befindet, welches, auf die Haut gebracht, Entzündung und Blasenbildung veranlasst. Es ist von balsamartiger Consistenz, rothbraun, fast geruchlos und beträgt ungefähr $^1/_3$ vom Gewicht der Schalen der Nüsse. Man zieht die Schalen mit Aether aus, destillirt denselben ab, wäscht den Rückstand mit Wasser gut aus, um eine geringe Menge beigemengter Gerbsäure zu entfernen, und erhält so einen, bei gewöhn-

[1]) American Journal of Science [2.] T. I, p. 122.

der Temperatur dickölig flüssigen, in Aether und Alkohol sehr leicht löslichen, Lackmus stark röthenden Balsam. Bei der Destillation mit Wasser geht kein flüchtiges Product über, verdünnte Säuren nehmen das Ammoniak daraus weg, ohne seine blasenziehenden Eigenschaften zu vermindern. Bei langsamer Verdampfung der ätherischen oder alkoholischen Lösung in der Kälte erstarrt der Rückstand zu einem Gewebe von weissen Krystallen, die von einer röthlichen Flüssigkeit umgeben sind, besonders leicht, wenn man nur wenige Tropfen der Lösung auf einem Uhrglase der Verdampfung überlässt. Die Krystalle sind eine den fetten Säuren nahestehende Substanz, Anacardsäure (s. d. Art.) genannt, welche den grössten Theil des Balsams ausmacht. Seine Flüssigkeit erhält er durch den öligen Körper, dem auch das Harz den scharfen Geschmack und die blasenziehenden Eigenschaften verdankt und der Cardol (s. d.) genannt ist. Die rothe Farbe rührt von Ammoniakverbindungen der freiwilligen Zersetzungsproducte des Cardols her, die sich um so reichlicher bilden, je älter und schlechter ausgebildet die Früchte sind. Der Ammoniakgehalt scheint von einem sehr stickstoffreichen, pulverigen, in Wasser theilweise mit schleimiger Beschaffenheit löslichen, neben dem Harz in den Fruchthüllen enthaltenen Stoffe herzurühren. Alle diese Angaben sind einer Arbeit Städeler's [1] entnommen. Die älteren Arbeiten von Cadet, welcher sich zuerst, und von Vieira de Mattos, welcher sich ausführlich damit beschäftigt hat, stimmen theils damit überein, zum grössten Theil entbehren sie aber der wissenschaftlichen Genauigkeit und des inneren Zusammenhangs. Auch hat Städeler die pathologischen Versuche seiner Vorgänger wiederholt und bestätigt.

Ausser der hier beschriebenen Substanz wird noch das aus dem Stamm von *Cedrela odorata L.* (s. Art. Acajouholz) ausfliessende gelbliche, wohlriechende, nicht näher untersuchte Harz mit dem Namen Resina acajou bezeichnet. *(V.) Fe.*

Acajouholz, Amarant- oder Mahagoniholz. Der Mahagonibaum, *Swietenia Mahagoni L.*, wächst in Südamerika und Westindien; das Holz ist sehr dicht, von der bekannten schön braunen Farbe, häufig mit schönen helleren und dunkleren Adern und Flecken durchzogen. Es hat weder auffallenden Geruch noch Geschmack, wird nie von Würmern angegriffen. Die Rinde war früher als Ersatz für Chinarinde empfohlen und officinell. Der Baum schwitzt ein unserem Kirschbaumgummi ähnliches Gummi aus, welches auch Acajougummi genannt wird.

Nicht alles Mahagoni genannte Holz stammt jedoch von dem eben genannten Baume. Das Providenzia-Mahagoni oder Bastard- oder sogenannte Zuckerkistenholz scheint von anderen Baumarten herzurühren, und das Madeira-Mahagoni, auch Calicedra oder Cedro genannte Holz stammt von *Cedrela odorata L.*, einem auch in Südamerika wachsenden Baume, aus dem ein wohlriechendes Harz ausfliesst und an dem sich häufig galläpfelartige Auswüchse (*Cedar Apple or Knot*) finden, die man als Wurmmittel empfohlen hat. *(V.) Fe.*

Acanor (fauler, Heinze. — *Piger Henricus.* — *Athanor.* — *Athanor.* — *Fourneau des paresseux*). Ein bei den älteren Chemikern sehr ge-

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIII, S. 137 ff.

bräuchlicher und beliebter Ofen, der benutzt wurde, um längere Zei Hitze zu unterhalten, ohne Kohlen nachschütten zu dürfen. Derselbe hatt die Form eines gewöhnlichen Ofens mit einem seitwärts angebrachte Reservoir, welches mit todten Kohlen gefüllt und oben verschlosse war, und aus dem, in dem Maasse als die Kohlen im Feuerheerd ver brannten, Kohlen nachfielen. Das Feuer kann so längere Zeit, wen auch nicht ganz gleichförmig, unterhalten werden, ähnlich wie bei de nach gleichem Grundprincip eingerichteten sogenannten Füllöfen, wi sie in manchen Gegenden Deutschlands zur Zimmerheizung gebräuch lich sind. *(P.) Fe.*

Acaroidharz von Botany Bay, auch gelbes Gummi genannt fliesst aus der Rinde von *Xantorrhoea hastilis*, eines der Familie de *Liliaceae* angehörenden Baumes, welcher in Neuholland wächst; es soll, nach Philipps, von den dortigen Einwohnern als Mittel gegen Diarrhöe gebraucht werden.

Das Harz ist von Johnston[1]) nur oberflächlich untersucht; dieser fällt die alkoholische Lösung desselben mit Wasser, dadurch wird es auch bei Gegenwart von Ammoniak vollständig niedergeschlagen. Das durch Wasser abgeschiedene Harz ist, nach Johnston, $= C_{40}H_{20}O_{12}$.

Das Harz ist später von Stenhouse[2]) näher untersucht und beschrieben. Es ist ziemlich hart, aber sehr spröde, und kommt daher im Handel meistens als gröbliches Pulver und nur zuweilen in grösseren Stücken vor. Es besitzt eine dunkelgelbe Farbe mit einem Stich ins Rothe, ähnlich dem Gummigutt. Gepulvert erscheint es grünlichgelb. Es hat einen angenehmen balsamischen Geruch, schmeckt adstringirend und aromatisch; beim Kauen wird es weder gelöst, noch hängt es sich an die Zähne. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether mit braungelber Farbe leicht löslich, und wird aus der alkoholischen Flüssigkeit durch Wasser gefällt. Beim freiwilligen Verdunsten derselben bleibt eine firnissartige Masse zurück. In kaustischen Alkalien löst sich das Harz mit braungelber Farbe auf, und scheidet sich durch Neutralisation mit Salzsäure sehr verändert als dunkle brüchige Masse wieder aus. Die davon abgegossene Flüssigkeit enthält Zimmtsäure mit ein wenig Benzoësäure gemengt, welche sich in röthlichen Krystallblättchen abscheiden, wenn man jene durch Abdampfen concentrirt. Es bedarf wiederholter Behandlung des Harzes mit Alkali, um diese Säuren vollständig auszuziehen. Von dem sie begleitenden rothen Farbstoff lassen sich die Krystalle am besten durch Fällung der alkoholischen Lösung mit Wasser befreien, wobei derselbe zum grössten Theile gelöst bleibt.

Das Acaroidharz schmilzt beim gelinden Erwärmen unter Verbreitung eines angenehmen Geruchs nach Tolubalsam, und brennt mit stark russender Flamme. Mässig starke Salpetersäure greift es schon in der Kälte unter Entwickelung von salpetrigsauren Dämpfen heftig an, und löst es, wenn sie in hinreichender Menge vorhanden war, mit anfangs dunkelrother Farbe vollständig auf, die nachher besonders beim Kochen in Gelb übergeht. Es wird dabei zum grössten Theil in Picrinsalpetersäure verwandelt, welche nach dem Verdampfen der freien

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm Bd. XLIV, S. 330. — [2]) Annal. d. Chem. Bd. LVII, S. 84.

Salpetersäure im Wasserbade, mit etwas Oxalsäure und Nitrobenzoësäure gemengt, als eine gelbe Krystallmasse zurückbleibt. Stenhouse empfiehlt dieses Harz als die ergiebigste Quelle für die Gewinnung der Picrinsalpetersäure.

Bei der trockenen Destillation des Harzes in eisernen oder kupfernen Retorten geht ein schweres saures und eine geringe Menge neutrales Oel über, welches leichter als Wasser ist. Ersteres besitzt den Geruch und Geschmack des Kreosots, ist in Kalilauge löslich und besteht ausser einer geringen Menge beigemengter Benzoësäure und Zimmtsäure aus Phenyloxydhydrat; letzteres, durch Destillation über Kali von dem Phenyloxydhydrat getrennt, geht mit Wasser in die Vorlage über und ist wahrscheinlich ein Gemenge von Benzol und Cinnamol.

(H. K.) Fe.

Accouplement s. gepaarte Verbindungen (s. Bd. III, S. 439).

Acechlorplatin nennt Zeise das von ihm entdeckte Product der Einwirkung von Aceton auf Platinchlorid, welches sich als eine Verbindung von Mesityloxyd mit Platinchlorür ($C_6H_5O \cdot PtCl$) betrachten lässt (s. erste Aufl. Bd. II, S. 176 und Bd. V, S. 205).

Acechlorplatinammoniak entsteht bei Einwirkung von Ammoniak auf in. Aceton gelöstes Acechlorplatin (s. erste Auflage, Bd. II, S. 177 und Bd. V, S. 206).

Acephosgensäure, Acephossäure: durch Einwirkung von Phosphor auf Aceton entstehende, von Zeise entdeckte, aber noch nicht genau untersuchte Säuren (s. Phosphacetsäure, Bd. V, S. 237).

Aceplatinoxydul entsteht durch Zersetzung der Chlorverbindung mittelst Wasser (s. erste Auflage des Handwörterbuchs, B. II, S. 177 und Bd. V, S. 205).

Acetal (unrein von Döbereiner dargestellt und als Sauerstoffäther bezeichnet)[1]. Ein neutraler Körper, der durch unvollständige Oxydation des Alkohols erhalten wird mittelst Platinschwarz und Sauerstoff oder durch Einwirkung von Chlor. Er ist zuerst von Döbereiner (1833), aber unrein dargestellt, Liebig hat diesen Körper weiter untersucht, und seine Zusammensetzung, wie seine Eigenschaften bestimmt; Stas hat die nach der von Liebig angegebenen Vorschrift bereitete Flüssigkeit durch Destillation in eine flüchtigere und eine weniger flüchtige getrennt, und diese letztere hält er für das eigentliche Acetal. Es fragt sich nun, ob Liebig und Stas dasselbe Product untersuchten, ob sich nicht unter ähnlichen Umständen verschiedenartige Substanzen bilden können.

Nach Döbereiner macht der sogenannte Sauerstoffäther einen Bestandtheil alter Weine aus, und soll sich auch im Salpeteräther finden.

Nach Liebig hat das Acetal die Formel $C_8H_9O_3$, und lässt sich

---

[1]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. XIX, p. 146. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. XL, S. 340. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 322. — Pharm. Centralbl. 1847, S. 359. — Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847, S. 690.

danach als eine Verbindung von Aethyloxyd mit Acetyloxydhydrat oder Aldehyd ansehen $= C_4H_5O . C_4H_3O . HO$; oder als ein dreibasisches essigsaures Aethyloxyd $(3\,C_4H_5O) . C_4H_3O_3$. — Stas hat für den von ihm als Acetal beschriebenen Körper die Formel $C_{12}H_{14}O_4$ angegeben; danach könnte man ihn als eine Verbindung von 2 Aeq. Aethyloxyd mit 1 Aeq. Aldehyd $[2\,(C_4H_5O) . C_4H_3O . HO]$ ansehen, oder vielleicht richtiger als eine Verbindung von Aethyloxyd mit Acetyloxyd und Alkohol: $C_{12}H_{14}O_4 = C_4H_5O + C_4H_3O + C_4H_5O . HO$. Diese Ansichten über die rationelle Zusammensetzung des Acetals entsprechen nun durchaus nicht dem indifferenten Verhalten desselben gegen Kalilauge und salpetersaures Silberoxyd; denn man hätte erwarten sollen, dass Kali die Verbindung zersetzen und das Acetyloxyd abscheiden, und dass ammoniakalische Silberlösung diesen Körper oxydiren würde. Doch muss es dahin gestellt bleiben, ob diese Einwürfe wirklich begründet sind, und ob die Reactionen hinsichtlich der Zusammensetzung einen ganz sicheren Entscheidungsgrund abgeben können; nehmen wir doch auch an, um eine ähnliche Erfahrung daneben zu stellen, dass im Cyanäthyl das Cyan als negatives Glied mit dem Aethyl verbunden sei; obschon es weder mit salpetersaurem Silber nachgewiesen werden kann, noch auf Zusatz von Eisensalzen Berlinerblau giebt. Es ist bis jetzt nicht möglich, welche Formel man auch annimmt, von der rationellen Zusammensetzung des Acetals eine Vorstellung zu gewinnen, welche den chemischen Eigenschaften entspricht; vor allen Dingen ist zuerst durch eine neue Untersuchung die empirische Formel festzustellen.

Das Acetal bildet sich bei der Oxydation des Alkohols durch Einwirkung von Luft unter dem Einfluss von Platinschwarz, oder durch Braunstein und Schwefelsäure, sowie bei der Behandlung des Alkohols mit Chlor. Das Aethyloxydhydrat verliert hier immer Wasserstoff und zugleich Wasser, und verwandelt sich dadurch in Acetal, welche Formel man auch als die richtige annimmt:



$$\underbrace{2\,(HO\,.\,C_4H_5O)}_{\text{Aethyloxydhydrat}} = \underbrace{C_8H_9O_3}_{\text{Acetal}} + 2\,H + HO$$



$$3\,(HO\,.\,C_4H_6O) = C_{12}H_{14}O_4 + 2\,H + 2\,HO.$$

Döbereiner bringt zur Darstellung des Acetals über einer Schale, welche Alkohol von 60 bis 80 Proc. enthält, ein Gestell an, auf welchem einige Linien über der Oberfläche der Flüssigkeit mehrere Uhrgläser mit Platinschwarz aufgestellt sind.

Das Platinschwarz wird schwach mit Wasser befeuchtet, und über die ganze Vorrichtung jetzt eine 12 bis 18 Zoll hohe Glasglocke, welche oben eine kleine Oeffnung hat, gestürzt, und zwar wird die Glasglocke so gestellt, dass die sich verdichtenden Dämpfe vollständig in die Schale zurückfliessen.

Oder man bringt in eine Flasche mit weiter Oeffnung so viel Alkohol, dass der Boden einen Zoll hoch bedeckt ist, und hängt dann 3 bis 4 Uhrgläser, welche eine zwei Linien dicke Lage von mit Wasser befeuchtetem Platinschwarz enthalten, möglichst nahe über dem Alkohol auf.

Nachdem der Apparat passend vorgerichtet ist, und etwa 2 bis 3 Wochen an einem warmen Ort gestanden hat, ist die Flüssigkeit von der gebildeten Essigsäure stark sauer geworden, sie wird jetzt mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und dann der Destillation unterworfen.

Das Destillat enthält Acetal nebst freiem Alkohol. Es wird auf grobe Stücke Chlorcalcium gegossen; in dem Maasse als sich die Flüssigkeit damit sättigt, scheidet sich das Acetal als eine auf der Oberfläche schwimmende Flüssigkeit ab, welche abgenommen und wiederholt mit Chlorcalcium behandelt wird, so lange dieses noch feucht wird; die übrigbleibende Flüssigkeit ist dann frei von Weingeist und Wasser (Döbereiner); aber sie enthält ausser Acetal noch Aldehyd und Essigäther; sie wird daher rectificirt und das Destillat fractionnirt. Zuerst entweicht Aldehyd und Essigäther, und bei 95° C. geht reines Acetal über, welches für sich aufgefangen wird (Liebig).

Stas empfiehlt das folgende Verfahren zur Darstellung des Acetals. Mit Salzsäure ausgezogene und dann ausgeglühte Bimssteinstücke werden mit absolutem Alkohol befeuchtet auf den Boden eines kurz- und weithalsigen Glasballons von circa 50 Liter Rauminhalt ausgebreitet, und darüber so viel flache mit einer dünnen Lage Platinschwarz bedeckte Glasschalen aufgestellt, als der Ballon zu fassen vermag. Das Gefäss bleibt dann mit einer gut schliessenden Glasplatte bedeckt bei einer Temperatur von mindestens 20° C. so lange stehen, bis der Alkohol fast ganz in Essigsäure umgewandelt ist. Man giesst dann auf den Boden des Ballons noch 1 bis 2 Liter 60procentigen Alkohol, doch darf der Bimsstein nie ganz davon bedeckt werden; man setzt dann das Gefäss noch etwa drei Wochen derselben Temperatur wie vorher aus, und öffnet nur von Zeit zu Zeit, um frische Luft eintreten zu lassen. Nach 15 bis 20 Tagen hat die Flüssigkeit fast die Consistenz des Schwefelsäurehydrats erlangt; sie wird abgenommen und durch eine gleiche Quantität 60procentigen Alkohols ersetzt, der in der Wärme nach einiger Zeit wieder umgewandelt ist und abgenommen werden kann. Nachdem man so einige Liter der dicken sauren Flüssigkeit erhalten hat, wird sie mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, dann mit trockenem Chlorcalcium gesättigt und der Destillation unterworfen, bis etwa 1/4 des Volumens der Flüssigkeit übergegangen ist, welches in einer mit Kältemischung umgebenen Vorlage aufgefangen wird. Aus dem Destillat scheidet sich auf Zusatz von geschmolzenem Chlorcalcium augenblicklich eine beträchtliche Menge eines sehr flüchtigen ätherartigen Liquidums von erstickendem Geruch ab. Dieses enthält Aldehyd, Alkohol, Essigäther und Acetal. Nachdem es mittelst einer Pipette abgehoben ist, kann man durch vorsichtiges Hinzufügen von Wasser zu der rückständigen concentrirten Salzlösung eine neue Portion davon abscheiden, welche man mit der ersteren vereinigt.

Um nun aus der ätherischen Flüssigkeit das Acetal abzuscheiden, wird es so lange mit gepulvertem Chlorcalcium versetzt, als dieses noch darin zerfliesst. Die über der Salzlösung sich abscheidende Flüssigkeit wird abgegossen, und aus einem Wasserbade bei einer den Siedpunkt derselben nie ganz erreichenden Temperatur vorsichtig destillirt, bis das Destillat eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd nicht mehr reducirt. Der in der Retorte bleibende Rückstand ist nun frei von Aldehyd, enthält aber noch Essigäther; zur Zerstörung desselben wird er in einem verschliessbaren Gefäss mit einem grossen Ueberschuss einer concentrirten wässerigen Kalilauge versetzt, und unter häufigem Umschütteln einige Tage damit in Berührung gelassen. Die von der Kalilauge abgenommene Flüssigkeit wird endlich einige Mal mit Wasser gewaschen, und dann über geschmolzenem Chlorcalcium

getrocknet, worauf man sie aus einer kleinen Retorte, in welche man Platindraht oder etwas Quecksilber gebracht hat, destillirt; die bei 104° bis 106° C. übergehende Flüssigkeit ist das reine Acetal (Stas).

Es bildet sich auch Acetal in nicht unbeträchtlicher Menge, wenn Chlorgas bei 10 bis 15° C. durch 80procentigen Alkohol geleitet wird, bis eine Probe desselben durch Zusatz von Wasser getrübt wird, ein Zeichen, dass Substitutionsproducte beginnen sich zu bilden. Von der stark sauren Flüssigkeit wird etwa $^1/_4$ Volumen abdestillirt, das Destillat wird mit Kreide neutralisirt, und dann rectificirt, wobei man wiederum den vierten Theil abdestillirt. Aus diesem Destillat scheidet sich auf Zusatz von Chlorcalcium rohes Acetal aus, welches, wie bei der anderen Darstellung, noch Aldehyd und Essigäther beigemengt enthält, und davon, wie früher beschrieben, getrennt werden muss (Stas).

Das Acetal ist eine farblose ätherartige Flüssigkeit von einem eigenthümlichen, den Ungarweinen ähnlichen Geruch, es hat bei 20° C. ein specifisches Gewicht von 0,823; sein Siedepunkt liegt bei 95° C.; es löst sich in 6 bis 7 Thln. Wasser; mit Alkohol oder Aether mischt es sich in allen Verhältnissen. Mit concentrirter Salpetersäure gemischt, wird das Acetel zuerst braun, bald aber schwarz und dick. Mit einer Auflösung von Kali gemischt, bleibt es bei Abschluss der Luft unverändert, selbst beim Erwärmen, bei Luftzutritt absorbirt die Lösung rasch Sauerstoff und färbt sich dann unter Bildung eines braunen harzartigen Körpers (Liebig).

Das von Stas dargestellte Acetal zeigt einige abweichende Eigenschaften; es ist eine farblose Flüssigkeit, aber weniger leicht beweglich als Aether, es zeigt einen angenehmen Geruch und einen frischen Geschmack, mit einem Nachgeschmack von Haselnüssen; sein specifisches Gewicht ist 0,821 bei 22° C., sein Siedepunkt = 104 bis 106° C.; der Dampf hat ein specifisches Gewicht von 4,141. Es löst sich bei 25° C. erst in seinem 18fachen Volumen Wasser, seine Löslichkeit nimmt beim Steigen der Temperatur ab. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Chlorcalcium erst nach Zusatz von Wasser abgeschieden. An feuchter Luft wird das Acetal für sich nicht verändert; in Berührung mit Platinschwarz dagegen verwandelt es sich an der Luft bald in Aldehyd, und dann in Essigsäure. Es wird durch Chlor zersetzt, indem dieses ihm Wasserstoff entzieht; Schwefelsäure löst es und zerstört es dann unter Schwärzung; Kalihydrat und Kalilauge verändern es nicht beim Luftabschluss; auf eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wirkt es selbst beim Erwärmen nicht verändernd ein.

(H. K.) Fe.

Acetamid s. Acetoxylamid.

Aceten syn. für ölbildendes Gas, Vinylwasserstoff (s. erste Aufl. Bd. IV, S. 545).

Acetidin nannte Berthelot zuerst die später als Biacetin bezeichnete Verbindung.

Acetimeter, Acetometer s. Acidimetrie.

Acetin, Acetoxylin. Acetoxylsaures oder essigsaures Lipyloxyd. Schon Chevreul hat bei der Verseifung verschiedener Fette auch Essigsäure unter den Producten bemerkt; de Jongh erhielt diese

Säure bei dem Verseifen des Thranes; Schweizer[1]) erhielt sie in grösserer Menge noch durch Verseifung des Oels aus dem Samen von *Evonymus europaeus*, während die unverseiften Fette keine Essigsäure enthielten; es ist daher wahrscheinlich, dass manche Fette auch essigsaures Lipyloxyd enthalten. Solche Verbindungen haben jedoch bis jetzt in den natürlichen Fetten weder mit Bestimmtheit nachgewiesen noch unzersetzt daraus abgeschieden werden können. Berthelot[2]) hat 1853 solche den neutralen Fetten der gewöhnlichen Fettsäuren entsprechenden Verbindungen von Essigsäure mit Lipyloxyd aus Essigsäure und Glycerin künstlich dargestellt. Diese Verbindungen enthalten die Elemente von Glycerin ($C_6H_4O_2 + 4\,HO$), in welchem 1, 2 oder 3 Aeq. wasserfreie Essigsäure ($C_4H_3O_3$) an die Stelle von 1, 2 oder 3 Aeq. Wasser getreten sind; die Verbindung hat daher die Zusammensetzung $C_6H_4O_2 + n\,C_4H_3O_3 + 4 - n\,HO$, wo $n = 1$, 2 oder 3 ist; eine Verbindung mit 4 Aeq. Essigsäure ist bis jetzt nicht dargestellt. Die Verbindungen lassen sich noch ansehen als Glycerin, $C_6H_8O_6$, in welchen 1, 2 oder 3 Aeq. H durch die entsprechende Menge Acetoxyl, $C_4H_3O_2$, ersetzt ist.

Die Acetine entstehen aus Glycerin ($C_6H_4O_2 + 4HO$) und Essigsäurehydrat, indem das Hydratwasser der Säure und eine gleiche Menge Wasser aus dem Glycerin eintritt.

Acetin.

Monacetin. Seine Zusammensetzung ist $C_{10}H_{10}O_8$, oder $C_6H_4O_2 . C_4H_3O_3 + 3\,HO$, es enthält die Elemente von Glycerin und Essigsäurehydrat minus 2 Aeq. Wasser ($C_6H_8O_6 + C_4H_4O_4$ minus $2\,HO$).

Es bildet sich in höchst geringer Menge schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn Glycerin mit Essigsäurehydrat Monate lang in Berührung bleibt; man erhält es, indem man beide Körper 6mal 24 Stunden mit einander auf 100° C. erhitzt. Wird das Gemenge von Glycerin mit Essigsäure bei 100° C. mit Salzsäure behandelt, so bildet sich Acetin, aber gemengt mit Chlorhydrür.

Das Acetin ist eine neutrale Flüssigkeit von 1,20 specif. Gewicht, es riecht schwach ätherartig; mit der Hälfte seines Volumens Wasser gemischt, giebt es eine klare Flüssigkeit, die auf weiteren Zusatz von Wasser sich trübt, und dann auch durch viel Wasser sich nicht wieder klar löst. Mit Aether lässt das Acetin sich in allen Verhältnissen mischen. Durch Behandlung der alkoholischen Lösung mit Salzsäure wird es zersetzt.

Biacetin.

Diacetin. Früher als Acetidin von Berthelot beschrieben; seine Zusammensetzung ist $C_{14}H_{12}O_{10}$, oder $C_6H_4O_2 + 2\,C_4H_3O_3 + 2\,HO$; es enthält die Elemente von 1 Aeq. Glycerin und 2 Aeq. Essigsäurehydrat minus 4 Aeq. Wasser ($C_6H_8O_6 + 2\,C_4H_4O_4$ minus $4\,HO$).

Das Biacetin bildet sich beim Erhitzen von Glycerin mit Essigsäurehydrat unter verschiedenen Umständen; es wird erhalten, indem

---

[1]) Annal. de chim. et phys [3.] T. XLI, p. 412. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 451. — Compt. rend de l'acad. T. XXXVIII, p. 668. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 301. — Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 449. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIII, S. 487. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 288. — Pharm. Centralbl. 1851, S. 641.

man Glycerin mit Essigsäurehydrat auf 200° bis 275° C. einige Stunden erhitzt; hierbei kann überschüssiges Glycerin genommen, oder auf 1 Thl. desselben können auch 4 bis 5 Thle. Essigsäurehydrat genommen werden. Es wird bei der Anwendung concentrirter Säure, wie solcher, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, erhalten. Nach dem Sättigen der erhitzten Flüssigkeit kann das Biacetin mit Aether ausgezogen oder durch Destillation abgeschieden werden.

Das Biacetin ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, das specif. Gewicht desselben ist bei 16° C. = 1,18; bei — 40° C. wird es ganz dickflüssig, bei 280° C. siedet es und destillirt unzersetzt über. Mit einem gleichen Volumen Wasser mengt es sich zu einer klaren Flüssigkeit, auf Zusatz von mehr Wasser wird die Flüssigkeit trübe, und selbst mit dem 200fachen Wasser giebt es nur eine durchscheinende Flüssigkeit.

Das Biacetin lässt sich leicht mit Aether mengen, es löst sich in Benzol, aber kaum in Schwefelkohlenstoff. Das reine Biacetin reagirt vollkommen neutral, an der Luft wird es allmälig sauer, indem es zugleich Sauerstoff absorbirt (im Dunkeln für sich 1 Proc. in $2^1/_2$ Monat; in Berührung mit Messing 5 Proc. in derselben Zeit).

Das Biacetin wird bei der Behandlung mit Baryt, sowie in alkoholischer Lösung durch Einwirkung von Salzsäure zerlegt unter Bildung von Glycerin und Essigsäure.

Triacetin.

Diese Verbindung ist, nach Berthelot, $C_{18}H_{14}O_{12}$ oder $C_6H_4O_2 + 3\,C_4H_3O_3 + HO$; sie enthält 1 Aeq. Glycerin und 3 Aeq. Essigsäurehydrat minus 6 Aeq. Wasser ($C_6H_8O_6 + 3\,C_4H_4O_4$ minus $6\,HO$). Um diese Verbindung darzustellen, erhitzt man Biacetin mit dem 15- bis 20fachen Gewicht Essigsäurehydrat 4 Stunden lang auf 250° C.

Das Triacetin ist eine farblose riechende neutrale Flüssigkeit von scharfem bitterlichen Geschmack, von 1,174 specif. Gewicht bei 8° C., welche sich nicht in Wasser löst, aber leicht in verdünntem Alkohol löslich ist. Durch Einwirkung von Alkalien wird das Triacetin verseift, und auch Salzsäure zerlegt es, wenn es in Weingeist gelöst ist, in Glycerin und Essigsäure. *Fe.*

Acetit[1]) nennt Berthelot eine von ihm entdeckte, aus Mannit und Essigsäure analog dem essigsauren Lipyloxyd entstehende Verbindung, welche noch nicht näher beschrieben ist. *Fe.*

Acetochlorhydrin. Wenn man essigsaures Lipyloxyd durch Behandlung eines Gemenges von Essigsäurehydrat und Glycerin mit Salzsäuregas bei 100° C. darstellt, so bildet sich, nach Berthelot, eine neutrale, erst bei — 78° C. erstarrende Flüssigkeit, welche verschiedene Substanzen gemengt enthält, darunter namentlich ein Bichlorhydrin und ein anderes Fett, wahrscheinlich eine Verbindung von essigsaurem und chlorwasserstoffsaurem Lipyloxyd; dieser Körper ist für sich noch nicht abgeschieden; Berthelot nimmt an, dass es eine Doppelverbindung von Biacetin mit Bichlorhydrin sei, er nennt es Acetochlorhydrin und seine Zusammensetzung ist nach ihm wahrscheinlich

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXVIII, p. 668. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 140.

$C_6H_4O_2 + C_4H_3O_3 + HCl + HO$, oder vielleicht $(C_6H_4O_2 . 2C_4H_3O_3) + (C_6H_4O_2 . 2HCl) + 2HO$[1]). *Fe.*

Acetometer s. Acetimeter.

Aceton[2]) (**Essiggeist, Oenyloxydhydrat (Berzelius), Mesitic-Alkohol, Mesityloxydhydrat (Kane), Methyl-Acetyl**). Schon seit langer Zeit bekannt, zuerst von Liebig und Dumas rein dargestellt, später von Kane und Städeler untersucht.

Empirische Formel $C_6H_6O_2$.

Das Aceton entsteht besonders leicht aus Essigsäure, wenn diese in freiem oder gebundenem Zustande bis zur schwachen Rothglühhitze erwärmt wird, indem man entweder die Dämpfe des Säurehydrats durch eine rothglühende Röhre treibt, oder die Verbindung der Säure mit nichtflüchtigen Basen zum Glühen erhitzt. Besonders geeignet sind hierzu die stärkeren Basen, namentlich die Erdalkalien, weil diese die Säure beim Erhitzen im feuchten Zustande nicht verlieren und zur Zersetzung keiner so hohen Temperatur bedürfen, wie die Alkalisalze. Die Zersetzung wird dargestellt durch die Gleichung:



$$2(CaO . C_4H_3O_3) = C_6H_6O_2 + 2(CaO . CO_2).$$

Aber auch viele andere Stoffe, namentlich solche, welche bei ihren Zersetzungen Essigsäure geben, liefern bei der trockenen Destillation, entweder für sich oder bei Gegenwart von Kalk Aceton; namentlich: Citronensäure (Robiquet), Weinsäure (Liebig), Zucker, Gummi, Stärkemehl (Fremy), Holz u. s. w. Das Aceton bildet daher auch einen Bestandtheil des rohen Holzgeistes.

Zur Gewinnung des Acetons kann man folgende Methoden anwenden.

Man erhitzt trockenen essigsauren Baryt bei allmälig steigender Hitze in einer eisernen Retorte oder einer Flasche und leitet die entweichenden Dämpfe durch einen Kühlapparat. Man erhält hierbei ein farbloses, nicht saures Destillat, bloss aus Aceton bestehend (Liebig).

Man kann ebensogut essigsauren Kalk anwenden, oder wenn man diesen nicht unmittelbar zur Hand hat, ein Gemenge von einfach-essigsaurem Bleioxyd und Kalk. Man vermischt 4 Thle. Bleizucker mit 1 Thl. Aetzkalk feingepulvert in einer eisernen Flasche, wobei der Kalk in dem Krystallwasser des Bleizuckers sich löscht und die Masse unter Erhitzung etwas aufschwillt. Nachdem man durch Schütteln gut gemengt hat, legt man die Flasche fast horizontal in den Ofen, schraubt an die Oeffnung ein kurzes eisernes Rohr, in welches mittelst Kork eine gebogene Glasröhre befestigt wird, welche die Dämpfe in den Kühlapparat leitet. Man erhitzt allmälig bis zum Glühen.

Man kann auch den Bleizucker für sich erhitzen; wendet man hierbei in gelinder Wärme entwässertes Salz an, so schmilzt dasselbe anfangs beim Erhitzen und entwickelt Aceton, bis die rückständige Masse plötzlich zu $^3/_3$ essigsaurem Bleioxyd gesteht. Der Rückstand kann

---

1) Annal. de chim. et phys. [3.] T. XLI, p. 303.

2) Literatur. Liebig, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. I, S. 223. — Dumas, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XLIX, p. 208. — Kane, Pogg. Annal. Bd. 44, S. 473. — Städeler, Nachrichten der Gesellschaften der Wissenschaften in Göttingen, Nr 9, 1853, und Pharmaceut. Centralbl. 1853, S. 433. — Hlasiwetz, Wiener akadem. Berichte 1850, S. 171. Journal f. prakt. Chem. Bd. 51, S. 355.

durch Zusatz von Essigsäure wieder in neutrales Salz verwandelt werden, welches den dritten Theil seines Säuregehalts in der Form von Aceton beim Erhitzen wieder verliert.

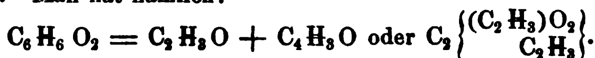
Das rohe Aceton, welches auf eine der vorhergehenden Weisen erhalten wurde, enthält verschiedene Verunreinigungen: Essigsäure, Wasser und brenzliche Oele. Das nicht gelöste Brandöl entfernt man mittelst Filtration durch ein genässtes Filter, die Essigsäure durch Zusatz einer nicht zu grossen Menge von Kalkhydrat oder kohlensaurem Natron, worauf man durch Rectification ein reineres Aceton erhält, welches man durch Stehenlassen mit geschmolzenem Chlorcalcium und abermalige Rectification wasserfrei erhält.

Es ist immer schwierig, die brenzlichen Oele, welche das Aceton gelöst enthält, vollständig zu entfernen. Ziemlich vollständig geschieht es durch längeres Schütteln mit einem fetten Oel, welches die Brandöle dem Aceton entzieht, und Rectification, wobei der zuerst übergehende Theil der reinere ist.

In reinem Zustande ist das Aceton eine farblose, sehr dünne Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, dem des Essigäthers vergleichbar, und beissend brennendem Geschmack. Specif. Gewicht 0,8144 bei 0° C. oder 0,7995 bei 14° C. (Kopp). Es siedet bei 56° C. (Kopp), und seine Dampfdichte ist 2,006 (Dumas). Es lässt sich leicht entzünden und verbrennt mit gelber, unten wenig blauer, leuchtender Flamme, die nur wenig russt.

Das Aceton lässt sich mit Wasser, Weingeist und Aether in allen Verhältnissen mischen; Zusatz von Kalihydrat, Chlorcalcium oder kohlensaurem Kali scheidet das in Wasser gelöste Aceton zum Theil als eine leichte ätherische Schicht ab.

Was die rationelle Zusammensetzung des Acetons betrifft, so hat es Kane als eine den Alkoholen entsprechende Verbindung angesehen, nämlich als das Hydrat eines organischen Oxyds, Mesityloxydhydrat genannt, $HO . C_6H_5O$. Obgleich nun in der That 1 Aeq. Wasser dem Aceton entzogen werden kann, wodurch man das sogenannte Mesityloxyd erhält, so zeigt doch das Aceton im Uebrigen keine Aehnlichkeit mit den Alkoholen (so verwandelt es sich durch Oxydation nicht in eine Säure $C_6H_4O_4$, sondern in Essigsäure und Ameisensäure oder Kohlensäure), viel eher mit den Aldehyden. Nach dem Vorgange Chancel's wird das Aceton jetzt gewöhnlich als die Radicale der Essigsäure und des Methyl-Alkohols enthaltend angesehen, oder es enthält, insofern das Acetoxyl selbst 1 Aeq. Methyl in sich begreift, 2 Aeq. Methyl. Man hat nämlich:



$$C_6H_6O_2 = C_2H_3O + C_4H_3O \text{ oder } C_2\left\{\begin{matrix}(C_2H_3)O_2\\ C_2H_3\end{matrix}\right\}.$$

Das Aceton würde hiernach zu dem Aldehyd in demselben Verhältniss stehen, wie der Methyl-Essigäther zur Essigsäure, d. h. er wäre der Methyläther des Aldehyds.

Das Aceton vereinigt sich mit den zweifach-schwefligsauren Alkalien (Limpricht).

Das schwefligsaure Kali-Aceton, $C_6H_6O_2 . KO . 2SO_2 + HO$, erhält man beim Schütteln von Aceton mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Kali in farblosen perlmutterglänzenden Schüppchen.

Das schwefligsaure Natron-Aceton, $C_6H_6O_2 . NaO . 2SO_2$

$+ 2 HO$, gleicht im Aussehen der vorhergehenden Verbindung und wird auf gleiche Weise dargestellt.

Die entsprechende Ammoniakverbindung ist leicht löslich und wird daher nicht wie die vorhergehenden Verbindungen in Krystallen erhalten.

Verwandlungen des Acetons. 1) Durch Hitze. Leitet man Aceton in Dampfform durch eine stark glühende Röhre, so bildet sich ein Absatz von Kohle, ein ölförmiger Körper und Wasser. Dasselbe Oel begleitet das Aceton bei der Darstellung desselben, besonders wenn zu rasch erhitzt wird. Befreit man es durch wiederholtes Schütteln mit Wasser von beigemengtem Aceton, trocknet es über Chlorcalcium und rectificirt es, so hinterbleibt ein schwärzlicher Theer und es destillirt ein wasserhelles, dünnes Oel von gewürzhaftem Geruch über. Es siedet bei 120 bis 130° C. Nach Kane, welcher dasselbe Dumasin nannte, besitzt es eine der Formel $C_{10} H_8 O$ entsprechende Zusammensetzung; Heintz, welcher den Körper in reinerem Zustande dargestellt zu haben scheint, zeigte, dass er nach der Formel $C_{12} H_{10} O_2$ zusammengesetzt ist. Das Aceton verliert hiernach nur Wasser, wenn es sich in das Essigbrenzöl verwandelt.

2) Durch Chlorgas wird dem Aceton Wasserstoff entzogen, der durch eine äquivalente Menge Chlor ersetzt wird. Selbst im Sonnenlichte lässt sich jedoch nicht aller Wasserstoff durch Chlor substituiren (Dumas und Kane).

Statt des Chlorgases kann man sich auch einer Mischung von chlorsaurem Kali und Salzsäure bedienen, durch welche besonders die chlorreicheren Producte leicht erhalten werden.

Isolirt wurden folgende Producte:

Zweifach-gechlortes Aceton (Mesitchloral nach Kane), $C_6 H_4 Cl_2 O_2$. Zur Darstellung dieser Verbindung leitet man trockenes Chlorgas durch wasserfreies Aceton und erwärmt zuletzt, um die Einwirkung zu unterstützen. Durch Schütteln mit Wasser befreit man die ölige Flüssigkeit von Salzsäure, und durch Zusammenstellen mit Chlorcalcium entwässert man sie wieder, worauf man sie abgiesst. Man erhält hierdurch eine Flüssigkeit von 1,331 specif. Gewicht, die bei 71°C. zu sieden anfängt, dabei aber allmälig dunkel sich färbt und Salzsäure entwickelt. Sie riecht anfangs dem Chloroform ähnlich, nach einigen Augenblicken aber greift sie heftig die Schleimhäute der Nase und die Augen an. Auf der Hand zieht sie Blasen wie Canthariden, die schwierig heilen. In Kalilauge löst sich das Oel allmälig zu einer rothbraunen Flüssigkeit, welche neben Chlorkalium ein eigenthümliches Kalisalz enthält, dessen Säure von Kane Pteleinsäure genannt wird.

Das dreifach-gechlorte Aceton, $C_6 H_3 Cl_3 O_2$ (Bouis), wurde bei der Behandlung des Holzgeistes mit Chlorgas erhalten. Leitet man in Holzgeist so lange Chlorgas, bis die anfangs gebildeten Krystalle wieder verschwunden, so erhält man ein Oel von obiger Zusammensetzung, das durch heftig angreifenden Geruch sich auszeichnet. Es ist schwerer als Wasser, lässt sich aber nicht unzersetzt destilliren.

Auch das vierfach-gechlorte Aceton, $C_6 H_2 Cl_4 O_2$ (Bouis), lässt sich durch Einwirkung des Chlors auf Holzgeist gewinnen. Löst man die anfangs entstandenen Krystalle in Holzgeist auf und leitet anhaltend Chlorgas hinzu, so erhält man eine ölige, sehr flüchtige und angreifend riechende, auf der Haut blasenziehende Flüssigkeit, welche an feuchter Luft zu Krystallen von der Formel $C_6 H_2 Cl_4 O_2 + 8 HO$

erstarrt. Sie schmelzen bei 35° C., lösen sich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösung wird durch Silbersalze nicht gefällt. Durch Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure erhält man das vierfach-gechlorte Aceton als eine farblose Flüssigkeit wieder.

Das fünffach-gechlorte Aceton, $C_6HCl_5O_2$, erhielt Städeler durch Eintragen von chlorsaurem Kali in eine Mischung von Aceton und Salzsäure, wobei es sich nach kurzer Zeit in schweren, ölartigen Tropfen abscheidet. Es ist eine farblose Flüssigkeit von brennend gewürzhaftem Geschmack und eigenthümlichem, dem Chloral ähnlichem Geruch. Ihr specif. Gewicht ist 1,6 bis 1,7. Sie siedet bei etwa 190° C., verflüchtigt sich aber langsam an der Luft. In Wasser ist sie wenig löslich, doch reichlicher in der Kälte als in der Wärme. Die Lösung reagirt sauer. Mit 8 Aeq. Wasser bildet sie eine in rhombischen Tafeln krystallisirte Verbindung, die bei 16° C. schmilzt.

Dieselbe Verbindung, sowie andere weniger Chlor enthaltende werden auch bei der Behandlung von Chinasäure, Citronensäure und Gallussäure mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erhalten.

Das sechsfach-gechlorte Aceton, $C_6Cl_6O_2$ (Städeler), erhält man bei der Zersetzung der Citronensäure durch Chlorgas unter Einwirkung des Sonnenlichtes. Es bildet mit 2 Aeq. Wasser eine krystallinische, bei 15 bis 16° C. schmelzbare Verbindung. Plantamour hatte für diesen Körper die Formel $C_8Cl_8O_3$ aufgestellt. Er gleicht in seinen Eigenschaften den vorhergehenden Verbindungen.

Bei Gegenwart von Alkalien verwandelt Chlor das Aceton in Chloroform. Destillirt man Aceton mit wässerigem Chlorkalk, so geht Chloroform über und es fällt kohlensaurer Kalk nieder. $C_6H_6O_2 + 2HO + 12Cl = 2(C_2HCl_3) + 2CO_2 + 6HCl$.

3) Durch Brom wird das Aceton bei Gegenwart von Kali in Bromoform verwandelt; dagegen wird es durch Jod und Kali nicht in Jodoform verwandelt, sondern man erhält eine dunkle, pechartige Masse.

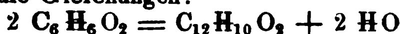
4) Chlorwasserstoffsäure wird von Aceton in reichlicher Menge absorbirt; man erhält eine dickliche, braune, schwere Flüssigkeit, aus welcher durch Zusatz von Wasser Mesitylchlorür, C_6H_5Cl, niederfällt. Zur Abscheidung beigemengter Salzsäure digerirt man es mit Bleiglätte und trocknet es mittelst Chlorcalcium. Dasselbe entsteht auch bei der Behandlung von Aceton mit Fünffach-Chlorphosphor (Kane).

5) Durch Zusammenbringen mit Jod und Phosphor erhält man eine ölartige Flüssigkeit, vermuthlich Mesityljodür, C_6H_5I, welche leicht unter Freiwerden sich zersetzt. Ausserdem entsteht hierbei Jodwasserstoffsäure, Pteleyljodür und mesitylunterphosphorige Säure (Kane).

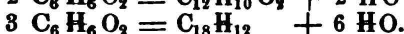
6) Concentrirte Salpetersäure wirkt sehr heftig auf Aceton ein; es entstehen hierbei Stickstoffoxyd, Cyanursäure (?), Blausäure, Essigsäure, Oxalsäure, sowie zwei Flüssigkeiten, welche Kane als salpetrigsaures Pteleyloxyd, $C_6H_3O.NO_3$, und Mesitaldehyd, $C_6H_4O_2$, bezeichnet. Letztere Stoffe erhält man besonders reichlich, wenn man die Heftigkeit der Zersetzung durch häufiges Abkühlen mildert. Vielleicht sind diese beiden Producte nichts Anderes als unreines Dinitromesitylen, $C_{18}H_{10}X_2$, und Nitromesitylen, $C_{18}H_{11}X$ (vergl. Art. Mesitylen).

7) Mit concentrirter Schwefelsäure mischt sich das Aceton

unter starker Wärmeentwickelung, wobei es sich mehr oder weniger bräunt. Je nach der Menge der Säure und dem Grade der Erhitzung entstehen hierbei neben schwefliger Säure und färbenden Stoffen Mesityloxyd, C_6H_5O, Mesitylol oder Mesitylen, $C_{18}H_{12}$, und gepaarte Schwefelsäuren. Wenn man das Mesityloxyd nach der Formel $C_{12}H_{10}O_2$ zusammengesetzt annimmt, so lassen sich die Zersetzungen darstellen durch die Gleichungen:



$$2\ C_6H_6O_2 = C_{12}H_{10}O_2 + 2\ HO$$



$$3\ C_6H_6O_2 = C_{18}H_{12} + 6\ HO.$$

Die Mesityl-Schwefelsäure und Uebermesityl-Schwefelsäure genannten Verbindungen geben mit Baryt oder Kalk lösliche Salze und lassen sich dadurch von der freien Schwefelsäure trennen. Nach Kane ist die Zusammensetzung der Säuren in ihren Salzen:

Mesityl-schwefelsaurer Kalk $CaO . SO_3\ C_6H_5O$,

Uebermesityl-schwefelsaurer Kalk $2(CaO . SO_3) . C_6H_6O_2$:

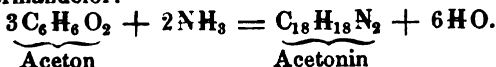
8) Glasige Phosphorsäure mischt sich mit Aceton zu einer dunkelbraunen Masse, welche zum Theil Mesityl-Phosphorsäure enthält. Nach Kane ist die Zusammensetzung des Natronsalzes dieser Säure $NaO . C_6H_6O_2 . PO_5 + 5\ HO$.

9) Ammoniak wird von Aceton in grosser Menge absorbirt; beim freiwilligen Verdunsten bleibt ein syrupdicker, stickstoffhaltiger Rückstand, der auch beim starken Erkalten nicht krystallisirt. Derselbe ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, bräunt sich nicht mit Kali und reducirt Silbersalze, ähnlich dem Aldehyd-Ammoniak. Beim Aufbewahren verwandelt sich die Verbindung in eine organische Base, Acetonin. Schneller erfolgt die Bildung der Base, wenn man das mit Ammoniak gesättigte Aceton in zugeschmolzenen Glasröhren auf 100° C. erhitzt (Städeler).

Das Acetonin, $C_{18}H_{18}N_2$, ist eine farblose, alkalisch reagirende Flüssigkeit, von eigenthümlichem, urinösem Geruch und brennendem Geschmack. Es löst sich in Wasser, Weingeist und Aether; aus der wässerigen Lösung wird es auf Zusatz von Kali in ölförmigen Tropfen abgeschieden. Wasserhaltiges Acetonin wird beim Erwärmen vorübergehend milchig getrübt.

Man kennt nur wenige Verbindungen des Acetonins; das zweifach-oxalsaure Acetonin, $C_{18}H_{18}N_2, HO . C_2O_3 + HO . C_2O_3 + 2$ aq., krystallisirt aus der siedend gesättigten alkoholischen Lösung in zarten, weissen Prismen, die leicht in Wasser, nicht in Aether löslich sind. Bei 100° C. verliert es 1 Aeq. Wasser, in stärkerer Wärme zersetzt es sich. Das Platindoppelsalz, $C_{18}H_{18}N_2 . HCl + PtCl_2$, krystallisirt in orangegelben, glänzenden vierseitigen Prismen mit schiefer Endfläche. In Aether unlöslich, wird es von Wasser und salzsäurehaltigem siedenden Weingeist gelöst.

Die Entstehung des Acetonins aus Aceton entspricht der des Amarins aus Bittermandelöl:



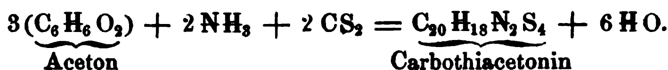
$$\underbrace{3C_6H_6O_2}_{\text{Aceton}} + 2NH_3 = \underbrace{C_{18}H_{18}N_2}_{\text{Acetonin}} + 6HO.$$

Ob die zuerst entstandene nichtbasische Verbindung dem Acetonin isomer ist, konnte nicht ermittelt werden.

10) Durch gleichzeitige Einwirkung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff auf Aceton entsteht das Thiacetonin (Städeler), eine schwefelhaltige Basis, deren Formel wahrscheinlich $C_{18}H_{19}NS_4$ ist,

unter der Voraussetzung, dass es zu Aceton in demselben Verhältnis steht, wie Thialdin zu Aldehyd. Es krystallisirt in gelblichen, stark glänzenden Rhomboëdern, löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist, Aceton und Aether, sowie in verdünnten Säuren, welche die alkalische Reaction desselben aufheben.

11) Lässt man die Mischung von 2 Vol. wässerigem Ammoniak mit 1 Vol. Aceton und 1 Vol. Schwefelkohlenstoff stehen, so scheiden sich allmälig grosse, gelbe, in Wasser unlösliche Krystalle ab, die auch in Aether wenig löslich sind, und in warmem Alkohol sich unter theilweiser Zersetzung lösen (Hlasiwetz). Die Formel $C_{30}H_{26}N_3S_9$, welche Hlasiwetz der Verbindung beilegt, ist sehr unwahrscheinlich und wird nicht wahrscheinlicher durch die rationelle Zusammensetzung dieser Verbindung, nach Hlasiwetz $2(C_6H_6S)C_2H_2NS_3 + 2(C_6H_6 . CyS_2)$ oder in Worten sulfocarbaminsaures Schwefelacetonyl mit Schwefelcyanacetonyl, wobei ein hypothetisches Radical Acetonyl (s. d. Art.) C_6H_6 angenommen ist, welches sich sonst nirgends findet. Städeler betrachtet sie als das Sulfhydrat einer organischen Basis, welche er Carbothiacetonin nennt, und der er die Formel $C_{20}H_{18}N_2S_4$ giebt:



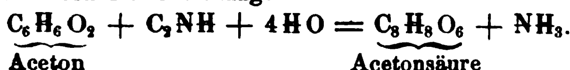
$$3(\underbrace{C_6H_6O_2}_{\text{Aceton}}) + 2\,NH_3 + 2\,CS_2 = \underbrace{C_{20}H_{18}N_2S_4}_{\text{Carbothiacetonin}} + 6\,HO.$$

Eine kalte alkoholische Lösung der Krystalle giebt mit Platinchlorid einen bräunlichgelben, unkrystallinischen Niederschlag, und mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag. Hlasiwetz' Analyse stimmt indessen nicht mit der Formel $C_{20}H_{18}N_2S_4 + 2\,HS$, wohl aber mit der Formel $C_{20}H_{18}N_2S_6$ überein. Die Zusammensetzung des Platinniederschlags drückt Städeler durch die Formel $C_{20}H_{18}N_2S_4 + Pt\,Cl_2 + PtS_2$ aus, während der Quecksilberniederschlag hauptsächlich aus $Hg\,Cl + 2\,HgS$ bestehen soll, dem etwas salzsaures Carbothiacetonin anhängt.

12) Durch gleichzeitige Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Aceton entsteht ein Umsetzungsproduct, welches Städeler entdeckte und Acetonsäure nannte. Seine Zusammensetzung ist = $C_8H_8O_6$. Nach Städeler wird die Acetonsäure beim Abdampfen einer Mischung von Aceton, Blausäure und Salzsäure und Auflösen des Rückstandes in Aether (wobei Salmiak hinterbleibt) als eine in Prismen krystallisirte Säure von saurem Geschmack und saurer Reaction erhalten. Sie löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether; beim Erhitzen schmilzt sie und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. Sie bildet mit den Basen krystallinische Salze. Das Zinksalz, $ZnO . C_8H_7O_5 + 2\,HO$, ist dem milchsauren Zinkoxyd sehr ähnlich; unlöslich in Weingeist und Aether, wird es selbst von siedendem Wasser nur wenig gelöst. Das Krystallwasser entweicht etwas über 100° C. Der acetonsaure Baryt, $BaO . C_8H_7O_5$, ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether. Es krystallisirt nur aus sehr concentrirten Lösungen in kleinen weissen Prismen oder atlasglänzenden Krystallfasern, die schon im luftleeren Raume ihr Krystallwasser verlieren. Ein Silbersalz konnte nicht dargestellt werden; das Silber wurde metallisch abgeschieden.

Die Acetonsäure ist der Milchsäure homolog; da man letztere Säure als zweibasisch anzusehen hat, so wäre auch die Acetonsäure

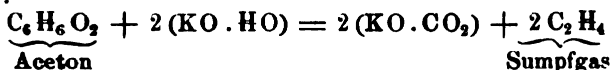
zweibasisch und ihre Formel zu verdoppeln. Die Entstehung der Säure erklärt sich durch die Gleichung:



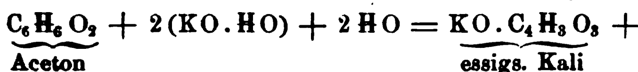
$$\underbrace{C_6H_6O_2}_{\text{Aceton}} + C_2NH + 4HO = \underbrace{C_8H_8O_6}_{\text{Acetonsäure}} + NH_3.$$

13) Verwandlungen des Acetons durch Alkalien und Erdalkalien. Das Aceton erleidet in Berührung mit diesen starken Basen isomere Veränderungen, und bei Zutritt von Sauerstoff verharzt es sich unter brauner Färbung. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein ölförmiger Körper aus, der bei 200 bis 220° C. siedet. Dies geschieht schneller durch Kalihydrat, langsamer durch Aetzkalk.

Leitet man dampfförmiges Aceton über erhitztes Kalihydrat oder Kalikalk, so zerfällt es je nach der Temperatur entweder in Kohlensäure und Sumpfgas, oder Essigsäure und Ameisensäure. Man hat nämlich:



$$\underbrace{C_6H_6O_2}_{\text{Aceton}} + 2(KO.HO) = 2(KO.CO_2) + \underbrace{2C_2H_4}_{\text{Sumpfgas}}$$



$$\underbrace{C_6H_6O_2}_{\text{Aceton}} + 2(KO.HO) + 2HO = \underbrace{KO.C_4H_3O_3}_{\text{essigs. Kali}} +$$



$$\underbrace{KO.C_2HO_3}_{\text{ameisens. Kali}} + 6H.$$

14) Kalium und Natrium entwickeln in Berührung mit Aceton viel Wärme und geben ähnliche Producte wie die Alkalien, und bei guter Abkühlung entwickelt sich kein Wasserstoffgas. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein Oel ab (Löwig und Weidmann).

15) Beim Erhitzen mit zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhält man Essigsäure und Kohlensäure, keine Ameisensäure:



$$\underbrace{C_6H_6O_2}_{\text{Aceton}} + 8O = \underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäure}} + 2CO_2 + 2HO.$$

16) Das trockene Zweifach-Chlorplatin wirkt auf Aceton unter Wärmeentwickelung und Bräunung ein. Es entstehen hierbei verschiedene Zersetzungsproducte, welche von Zeise [1]) dargestellt, aber nur oberflächlich untersucht, die dabei ganz unvollständig bekannt sind, sowohl in ihren Beziehungen zum Aceton wie zu einander. Nach Zeise erhält man hierbei folgende Producte.

Vermengt man trockenes Platinchlorid mit wenig Aceton zu einem Brei, und lässt die anfangs sich erhitzende Masse in einem verschlossenen Gefässe 30 bis 40 Stunden lang stehen, so bilden sich in ihr braune Krystallkörner, welche beim Abwaschen mit Aceton eine gelbe Farbe annehmen. In der sehr salzsäurehaltigen Flüssigkeit, welche einen die Augen heftig reizenden Stoff beigemengt enthält, ist noch eine gewisse Menge desselben Körpers gelöst, welche beim Stehen, sowie beim Abdampfen und Auswaschen mit Aceton, in Krystallen erhalten werden kann. Die durch Auswaschen reiner erhaltenen Krystalle werden in heissem Aceton gelöst, worauf die filtrirte Lösung beim Erkalten die Krystalle in reinem Zustande absetzt. Zeise nennt diesen Körper Acechlorplatin. Seiner Zusammensetzung nach, $C_6H_5O.PtCl$, kann

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIII, S. 29.

man ihn Mesityloxyd-Platinchlorür nennen. Es sind kleine gelbe Krystalle, ohne Geruch, von metallisch herbem Geschmack. Sie verändern sich nicht beim Erhitzen auf 195°C., schwärzen sich aber bei 200°C. und entwickeln dabei einen stechenden, säuerlichen Geruch. Bei stärkerer Hitze entwickeln sie, bei abgehaltener Luft, Salzsäure und ein brennbares Gas, sowie eine ätherartige Flüssigkeit und hinterlassen Kohlenstoff-Platin (PtC_2).

Das Acechlorplatin ist nur wenig in Wasser löslich, und färbt sich damit nach kurzer Zeit braun, was beim Erhitzen sogleich geschieht. Bei längerem Kochen mit Wasser wird ein kohlschwarzer, pulverförmiger Körper erhalten, der schon bei sehr schwachem Erhitzen mit Knall verbrennt. Zeise nennt diesen Körper, von welchem 58,3 Proc. aus dem Acechlorplatin erhalten werden, Aceplatinoxydul. (Vielleicht C_2PtO.)

Aether löst nur wenig Acechlorplatin auf, Alkohol, besonders beim Erhitzen, etwas mehr, und scheidet es beim Erkalten unverändert wieder ab. Bei gewöhnlicher Temperatur löst Aceton etwa $^1/_{30}$ davon auf, nur wenig mehr in der Wärme. Die Auflösung reagirt nicht sauer, ausser bei Zusatz von Wasser. Salzsäure löst es nur in höherer Temperatur ohne bemerkbare Veränderung. Kalilauge löst es vollständig unter brauner Färbung.

Aus der Lösung von Acechlorplatin in Aceton wird durch Kupfer, Quecksilber, Phosphor ein schwarzes Pulver gefällt. Auf Zusatz einer wässerigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd fällt ein reichlicher gelber Niederschlag, der nach wenigen Minuten sich schwärzt.

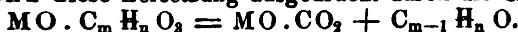
Eine wässerige Lösung von Chlorkalium oder Chlornatrium löst das Acechlorplatin, besonders reichlich in der Wärme, mit gelber Farbe auf, wobei wahrscheinlich Doppelverbindungen entstehen. Leitet man trockenes Ammoniakgas in eine abgekühlte Auflösung von Acechlorplatin in Aceton, so scheidet sich ein hellgelbes, krystallinisches Pulver aus, welches bei fortgesetztem Einleiten von Ammoniak sich wieder löst. Bei der Destillation der Lösung geht zuerst ammoniakhaltiges Aceton, hierauf aber eine Flüssigkeit über, woraus Wasser ein leichtes Oel abscheidet. Der Rückstand wird hierbei braun und setzt röthlich braune Krystallkörner ab, die nach dem Abwaschen mit Aether rein gelb werden. Zeise nennt sie Acechlorplatin-Ammoniak. Dieses löst sich leicht in Alkohol und wird durch Aether wieder daraus gefällt, besonders leicht aber in Wasser; beide Lösungen reagiren alkalisch und lassen sich ohne Zersetzung zur Trockne abdampfen. An der Luft färbt sich das Acechlorplatin-Ammoniak braun. Aus der wässerigen Lösung fällt Kali einen geringen gelben Niederschlag, der durch mehr Kali wieder verschwindet; dabei entwickelt sich etwas Ammoniak. Die alkoholische Lösung giebt mit Platinchlorid einen graulich gelben Niederschlag, dessen Menge auf Zusatz von Aether sich noch vermehrt. Das Acechlorplatin-Ammoniak scheint hiernach eine eigenthümliche, platinhaltige organische Basis zu sein.

Leitet man trockenes Ammoniakgas über Acechlorplatin, so wird es ohne Farbenveränderung aufgenommen, und es bildet sich hierbei, wie es scheint, gleichfalls Acechlorplatin-Ammoniak. Auch durch Behandlung von Acechlorplatin mit ammoniakhaltigem Alkohol und Zusatz von Aether zu der Lösung, lässt sich das Acechlorplatin-Ammoniak in gelben Flocken erhalten.

Platinharz. Erwärmt man 1 Thl. Platinchlorid mit 10 Thln. Aceton, giesst das Destillat mehrmals zurück und setzt zuletzt Wasser zu, so scheidet sich ein schwarzer, theerartiger Körper ab, welcher nach dem Trocknen über Schwefelsäure fettglänzend, in der Wärme weich und fadenziehend ist. Dieses rohe Platinharz ist ein Gemenge verschiedener Stoffe; bemerkenswerth ist nur, dass die durch Behandlung mit Weingeist daraus erhaltene Lösung beim Einleiten von Ammoniakgas ein gelbes Krystallpulver absetzt, welches beim Erhitzen Salmiak, ein farbloses Destillat und einen kohligen, platinhaltigen Rückstand liefert. Die Lösung der Krystalle in Weingeist wird weder von Platinchlorid, noch von salpetersaurem Silberoxyd gefällt (Zeise).

A. S.

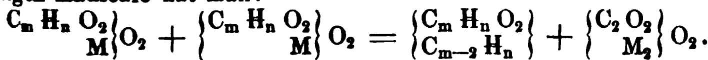
Acetone (Ketone Gmelin). Mit diesem Namen bezeichnet man eine Gruppe von Stoffen, als deren Prototyp das Aceton der Essigsäure (Essiggeist) angesehen werden kann. Sie entstehen aus einbasischen organischen Säuren, wenn man die trockenen neutralen Alkali oder Erdalkali-Salze derselben stark erhitzt, wobei im Rückstande kohlensaures Salz bleibt, während die Acetone sich verflüchtigen und beim Abkühlen gewöhnlich als Flüssigkeiten, seltener in fester Form erhalten werden. Allgemein wird diese Zersetzung ausgedrückt durch die Gleichung:



$$MO . C_m H_n O_3 = MO . CO_2 + C_{m-1} H_n O.$$

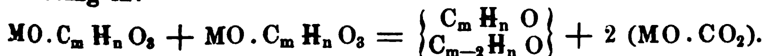
Einer jeden einbasischen Säure entspricht hiernach ein Aceton, doch sind noch nicht alle bekannt. Die mehrbasischen Säuren scheinen keine entsprechenden Acetone zu liefern.

Obgleich die Formeln der Acetone in einfachster Weise geschrieben 1 Aeq. Kohlenstoff weniger enthalten als die entsprechenden Säuren, so hat es sich doch gezeigt, dass sie eine grössere Anzahl von Kohlenstoffäquivalenten enthalten, und dass ihre Formel verdoppelt werden muss $2 (C_{m-1} H_n O) = C_{2m-2} H_{2n} O_2$. Sie enthalten nämlich zwei verschiedene Radicale; das Radical der ursprünglichen Säure und ein Alkoholradical, welches in der Regel 2 Aeq. Kohlenstoff weniger als die Säure enthält. Bei ihrer Entstehung zersetzen sich daher zwei Aequivalente der Säure; das eine Radical bleibt unverändert, das andere aber verwandelt sich in ein kohlenstoffärmeres Alkoholradical; welche beide sich vereinigen. Je nach den Ansichten über die rationelle Zusammensetzung der Säuren erhält die theoretische Formel der Acetone einen anderen Ausdruck. Nach der Theorie der sauerstoffhaltigen Radicale hat man:



$$\left.\begin{matrix} C_m H_n O_2 \\ M \end{matrix}\right\} O_2 + \left\{\begin{matrix} C_m H_n O_2 \\ M \end{matrix}\right\} O_2 = \left\{\begin{matrix} C_m H_n O_2 \\ C_{m-2} H_n \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} C_2 O_2 \\ M_2 \end{matrix}\right\} O_2.$$

Nach der Theorie der sauerstofffreien Radicale ändert sich diese Gleichung in:



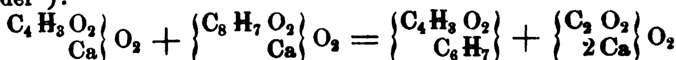
$$MO . C_m H_n O_3 + MO . C_m H_n O_3 = \left\{\begin{matrix} C_m H_n O \\ C_{m-2} H_n O \end{matrix}\right\} + 2 (MO . CO_2).$$

Es ist nun klar, dass auch andere Alkoholradicale als das direct aus der Säure abgeleitete in die Verbindung sich einführen lassen werden, und in der That erhält man durch Erhitzen eines Gemenges der Salze zweier verschiedener Säuren Acetone, in welchen die eine Säure das eine Radical, die andere Säure das zweite Radical zur Bildung des Acetons hergab.

Durch Destillation einer Mischung von essigsaurem und valeriansaurem Alkali erhält man den Körper $C_{12} H_{12} O_2$ (Williamson) nach

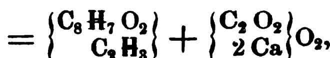
der Gleichung $KO . C_4 H_3 O_3 + KO . C_{10} H_9 O_3 = C_{12} H_{12} O_2 + 2 (KO . CO_2)$.

Durch Erhitzen eines Gemenges von zwei Salzen können möglicher Weise zwei verschiedene Acetone entstehen, welche jedoch isomer sind; z. B. aus essigsaurem und buttersaurem Kalk kann man erhalten entweder [1]):



$$\left.\begin{matrix} C_4 H_3 O_2 \\ Ca \end{matrix}\right\} O_2 + \left\{\begin{matrix} C_8 H_7 O_2 \\ Ca \end{matrix}\right\} O_2 = \left\{\begin{matrix} C_4 H_3 O_2 \\ C_6 H_7 \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} C_2 O_2 \\ 2 Ca \end{matrix}\right\} O_2$$

oder auch:



$$= \left\{\begin{matrix} C_8 H_7 O_2 \\ C_2 H_3 \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} C_2 O_2 \\ 2 Ca \end{matrix}\right\} O_2,$$

d. h. zwei isomere Acetone, welche das Radical der Essigsäure und des Propyl-Alkohols oder das Radical der Buttersäure und des Methyl-Alkohols enthalten. Das eigentliche Aceton der Propionsäure ist diesen beiden Verbindungen isomer und enthält das Radical der Propionsäure und Aethyl $\left\{\begin{matrix} C_6 H_5 O_2 \\ C_4 H_5 \end{matrix}\right\}$.

Diese drei isomeren Verbindungen haben voraussichtlich denselben Siedepunkt und gleiches specifisches Gewicht, so dass sie nur schwierig vielleicht durch Verschiedenheit in den Zersetzungsproducten sich unterscheiden lassen werden. Die höheren Glieder der Acetonreihe werden noch weit mehr solcher Isomerien zulassen. In Betreff der Nomenclatur hat man sich früher begnügt, durch die Endsylbe on, welche man an die Stammsylben des Säurenamens anhing, das daraus entstehende Aceton zu bezeichnen: Butyron, Benzon sind z. B. die Acetone der Buttersäure und Benzoësäure. Die durch Destillation von Säuregemengen erhaltenen Acetone lassen sich durch Anführung der vorhandenen Radicale einfach bezeichnen; obige drei isomere Verbindungen kann man z. B. Propylaceton, Methylbutyron und Aethylpropion nennen, wodurch ihre Zusammensetzung angedeutet ist. Die Acetone nähern sich in ihrer Zusammensetzung den Aldehyden, von denen sie dadurch unterschieden sind, dass sie 1 Aeq. Alkoholradical an die Stelle eines Aequivalentes Wasserstoff enthalten:

so ist der Aldehyd der Essigsäure $\left\{\begin{matrix} C_4 H_3 O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$ oder $C_4 H_3 O + HO$,

und das Aceton der Essigsäure $\left\{\begin{matrix} C_4 H_3 O_2 \\ C_2 H_3 \end{matrix}\right\}$ oder $C_4 H_3 O + C_2 H_3 O$.

Wie die Aldehyde vereinigen sich auch die Acetone mit den zweifach-schwefligsauren Alkalien zu meist krystallinischen, in Salzlösungen unlöslichen Verbindungen. Durch Schütteln der wässerigen Lösungen der Acetone mit zweifach-schwefligsaurem Kali oder Natron erhält man daher die Acetone in festen Verbindungen abgeschieden. Durch Neutralisation mit kohlensaurem Kali werden die Acetone wieder frei gemacht und lassen sich durch Destillation rein erhalten. Auf diese Weise lassen sich die Acetone von anderen flüchtigen organischen Stoffen (nicht von Aldehyden) trennen und für sich darstellen. Auch in ihren Verwandlungen scheinen die Acetone grosse Aehnlichkeit mit den Aldehyden zu zeigen; da jedoch nur die des Acetons der Essigsäure genauer untersucht sind, so verweisen wir auf den Art. Aceton.

---

[1]) Diese beiden Formeln werden jedoch identisch, wenn man in dem Radical der Essigsäure Methyl, in dem der Buttersäure Propionyl annimmt; dann lassen sie sich nämlich beide $C_2 O_2 (C_2 H_7) (C_6 H_7)$ schreiben.

Man kennt bis jetzt folgende Acetone, welche grösstentheils der Reihe der fetten Säuren entsprechen:

Aceton (der Essigsäure)	$C_6\ H_6\ O_2$.
Propionon	$C_{10}\ H_{10}\ O_2$.
Aceton der Essigsäure und Valeriansäure .	$C_{12}\ H_{12}\ O_2$.
Butyron	$C_{14}\ H_{14}\ O_2$.
Valeron	$C_{18}\ H_{18}\ O_2$.
Capronon	$C_{22}\ H_{22}\ O_2$.
Caprylon	$C_{30}\ H_{30}\ O_2$.
Pelargonon	$C_{34}\ H_{34}\ O_2$.
Lauron	$C_{46}\ H_{46}\ O_2$.
Myriston	$C_{54}\ H_{54}\ O_2$.
Palmiton (Margaron)	$C_{62}\ H_{62}\ O_2$.
Stearon	$C_{70}\ H_{70}\ O_2$.
Benzon (Benzophenon)	$C_{26}\ H_{10}\ O_2$.

A. S.

Acetonin, eine von Städeler entdeckte sauerstofffreie Base, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf Aceton entsteht (s. Art. Aceton, Verwandlungen durch Ammoniak). *Fe.*

Acetonitril, Acetylnitryl, das Nitril der Essigsäure, C_4H_3N, entsteht analog den anderen Nitrilen aus essigsaurem Ammoniak oder Acetonylamid durch Wasserentziehung, so durch Einwirkung wasserfreier Phosphorsäure. Die ätherartige Verbindung ist durchaus identisch mit dem Methylcyanür $(C_2H_3)C_2N$ (s. erste Aufl. Bd. V, S. 244 und S. 578). *Fe.*

Acetonsäure, ein von Städeler entdecktes Product, welches, analog wie Mandelsäure aus Bittermandelöl, durch Einwirkung von Blausäure aus Aceton entsteht. *Fe.*

Acetonyl. Hlasiwetz[1]) nimmt ohne hinreichende Begründung im Aceton und den daraus abgeleiteten Verbindungen ein Radical C_6H_6 an, dem er den Namen Acetonyl giebt. Eine schwefelhaltende Acetonylverbindung wird durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak auf Aceton erhalten (s. d. Verwandlungen durch Ammoniak und Schwefelkohlenstoff); hierbei soll zuerst ein sulfocarbaminsaures Schwefelacetonyl mit Rhodanacetonyl entstehen, welches beim Zersetzen mit Alkohol ein Acetonylamid mit Rhodanacetonyl giebt. Durch trockene Destillation von mesityloxydschwefelsaurem Kalk soll sich ein Acetonylsulfhydrür bilden.

Die Existenz des Radicals Acetonyl ist mindestens zweifelhaft; auch die den angeführten Verbindungen gegebenen empirischen Formeln sind so wenig wahrscheinlich, wie die rationellen; es bedürfte einer weiteren Untersuchung, die Zusammensetzung und die Natur der angegebenen Umwandlungsproducte näher kennen zu lernen. *Fe.*

Acetoxyl von Kolbe; Acetyl von Gerhardt; Othyl von Williamson. In vielen sauerstoffhaltenden Verbindungen, welche ihrem Verhalten und der Zusammensetzung nach sich zu den Acetyl-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LI, S 355. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 294. — Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 394.

verbindungen zählen lassen, kann man nach Gerhardt statt des Radicals C_4H_3 ein sauerstoffhaltendes, freilich auch noch nicht isolirtes Radical $C_4H_3O_2$ annehmen; dieses Radical nennt Gerhardt nun Acetyl; wir geben ihm zum Unterschied von dem Acetyl Liebig's wegen seines Gehalts an Sauerstoff den Namen Acetoxyl, seine Formel ist $C_4H_3O_2$. Die Essigsäure enthält nach dieser Ansicht das Radical Acetoxyl, und ist daher $HO, (C_4H_2O_2), O$, d. h. Acetoxyloxydhydrat.

Dafür dass in der Essigsäure und anderen sauerstoffhaltenden Acetylverbindungen 2 Aeq. Sauerstoff im Radical selbst enthalten sind, und nicht ausserhalb desselben stehen, spricht auch das specifische Volumen mancher dieser Körper bei ihrem Siedepunkt, indem nach Kopp's Untersuchungen der ausserhalb des Radicals stehende Sauerstoff ein kleineres specifisches Volumen (3,9) hat, als der im Radical selbst enthaltene (6,1)[1].

Man kann das Acetoxyl als eine Verbindung von Acetyl und Sauerstoff betrachten, und daher in den Acetoxylverbindungen das Acetoxyl als näheres, das Acetyl als entfernteres Radical ansehen.

Gerhardt nimmt in Uebereinstimmung mit Kolbe im Acetoxyl Methyl (C_2H_3) als Paarling an; nach ihm ist es ein Formyl (C_2HO_2), in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Methyl (C_2H_3) ersetzt ist; das Acetoxyl ist daher ein Methyl Formyl $= (C_2 (C_2H_3) O_2$; nach Kolbe bezeichnen wir es als $(C_2H_3) C_2O_2$.

Zu den Verbindungen des Acetoxyls können wir folgende zählen:

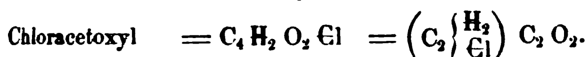
Acetoxyl	$= (C_2H_3) C_2O_2$.	
Acetoxylwasserstoff	$= (C_2H_3) C_2O_2, H$	= Aldehyd.
Acetoxylhydrat?	$= (C_2H_3) C_2O_2, HO$	= Acetylige Säure.
Acetoxyloxyd	$= (C_2H_3) C_2O_2, O$	= Wasserfreie Essigsäure.
Acetoxylsäure	$= HO (C_2H_3) C_2O_2, O$	= Essigsäurehydrat.
Acetoxylchlorid	$= (C_2H_3) C_2O_2, Cl$	= Acetylchlorür von Gerhardt.
Acetoxylbromid	$= (C_2H_3) C_2O_2, Br$	= Acetylbromür von Gerhardt.
Acetoxylsulfhydrat	$= (C_2H_3) C_2O_2, S . HS$	= Thiacetsäure von Kekulé.
Acetoxylamid	$= (C_2H_3) C_2O_2, H_2N$,	
oder	$= \left.\begin{matrix}(C_2H_3)C_2O_2\\ H_2\end{matrix}\right\} N$	= Acetamid von Dumas.
Biacetoxylamid	$= \left.\begin{matrix}2[(C_2H_3) C_2 \left\{\begin{matrix}O_2]\\ H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\} N$	= Biacetamid.
Acetoxylphosphid	$= (C_2H_3) C_2O_2, H_2P$	= Acetyphid; die dem Amid entsprechende Phosphorverbindung ist nur in der Chlorverbindung bekannt.

In den Acetoxylverbindungen kann der Wasserstoff des Radicals oft ganz oder theilweise durch andere Elemente, durch Chlor u. s. w. ersetzt werden; dadurch entstehen Verbindungen, deren Radical ein secundäres ist, welches aber noch ganz die Constitution des Acetoxyls selbst hat, und dessen Verbindungen sich auch oft wieder in die des primären Radicals zurückführen lassen.

Wir können folgende secundäre Radicale annehmen:

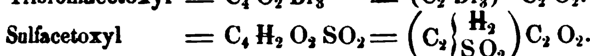
---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVI, S. 180.


Chloracetoxyl $= C_4 H_2 O_2 Cl = \left(C_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix} \right.\right) C_2 O_2.$


Trichloracetoxyl $= C_4 O_2 Cl_3 = (C_2 Cl_3)\ C_2 O_2.$

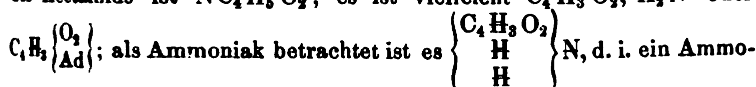

Tribromacetoxyl $= C_4 O_2 Br_3 = (C_2 Br_3)\ C_2 O_2.$


Sulfacetoxyl $= C_4 H_2 O_2 SO_2 = \left(C_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ SO_2 \end{matrix} \right.\right) C_2 O_2.$

Verbindungen von Bichloracetoxyl sowie von Brom- und Bibromacetoxyl sind bis jetzt noch nicht dargestellt, es ist aber nicht zu bezweifeln, dass auch solche Verbindungen existiren (s. weiter unten: Acetoxyl, secundäre Radicale und deren Verbindungen). *Fe.*

Acetoxylamid, Acetamid, Acetylbioxydamid[1].

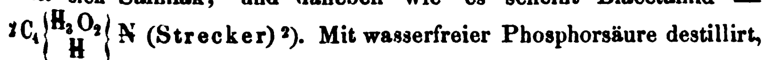
Das Amid der wasserfreien Essigsäure ward 1847 zuerst von Dumas, Malaguti u. Leblanc dargestellt. Die empirische Zusammensetzung des Acetamids ist $NC_4 H_5 O_2$; es ist vielleicht $C_4 H_3 O_2, H_2 N$ oder


$C_4 H_3 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ Ad \end{matrix} \right\}$; als Ammoniak betrachtet ist es $\left. \begin{matrix} C_4 H_3 O_2 \\ H \\ H \end{matrix} \right\} N$, d. i. ein Ammoniak, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Acetoxyl, $C_4 H_3 O_2$, ersetzt ist.

Das Acetamid bildet sich, in der gleichen Weise wie das Oxamid aus oxalsaurem Aethyloxyd, beim Behandeln des Essigäthers mit starkem flüssigen Ammoniak; und besonders leicht bei Einwirkung von Ammoniak auf wasserfreie Essigsäure; es scheidet sich bei längerem Stehen der Mischung als ein fester weisser krystallinischer Körper ab. Das Acetamid besitzt einen erfrischenden schwach süsslichen Geschmack, es schmilzt bei 78° C. und krystallisirt beim Erkalten; es siedet bei 221° C.; an der Luft ist es zerfliesslich.

Das Acetamid verbindet sich unter Umständen mit den Säuren; das salpetersaure Acetamid $= C_4 H_5 O_2 N + NO_5 HO$; das chlorwasserstoffsaure Acetamid $= C_4 H_5 O_2 N + HCl$. Das Quecksilberacetamid enthält Quecksilber an der Stelle von Wasserstoff $= C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Hg \end{matrix} \right\} O_2 N$ (Strecker).

Durch Erhitzen mit Säuren oder mit basischen Flüssigkeiten wird das Acetamid in ähnlicher Weise zerlegt wie Oxamid oder analoge Verbindungen; es zerfällt dadurch, unter Aufnahme von Wasser, in Essigsäure und Ammoniak. Beim Erhitzen von salzsaurem Acetamid bildet sich Salmiak, und daneben wie es scheint Biacetamid =


$2 C_4 \left\{ \begin{matrix} H_3 O_2 \\ H \end{matrix} \right\} N$ (Strecker)[2]. Mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, wird das Acetamid durch Wasserentziehung in Acetonitril $(C_2 H_3) C_2 N$ verwandelt, welches mit Methylcyanür identisch ist. Bei der Bildung des Acetamids kann ein Theil des Wasserstoffs auch durch Kohlenwasserstoff ersetzt werden; bis jetzt sind nur solche Verbindungen dargestellt, welche Aethyl $(C_4 H_5)$ enthalten, die

Aethylacetamide[3].

Diese Verbindungen sind zuerst von Wurtz dargestellt, und von

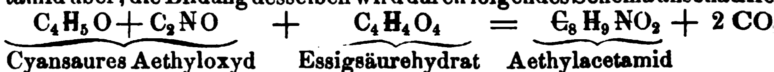
---

[1] Compt. rend. de l'acad. T. XXV, p. 656. — Pharm. Centralbl. 1848, S. 121. — Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847 u. 1848, S. 586. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 334. — [2] Nach einer brieflichen Mittheilung. — [3] Compt. rend. de l'acad. T. XXXVII, p. 180. — Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXX, p. 491;

ihm durch Zersetzung des essigsauren Aethyloxyds mittelst Aethylam
wie durch Zersetzung des cyansauren Aethyloxyds mittelst Essigsäu
erhalten. Es sind bis jetzt zwei solcher Amide bekannt, das Aeth
acetamid und das Aethylbiacetamid.

Aethylacetamid. Eine von Wurtz 1850 entdeckte Verbindun
ihre empirische Formel ist $C_8H_9NO_2$, d. i. $NH_2 . C_4 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ C_4H_5 \end{matrix} \right\} O_2$,
Acetamid, in welchem 1 Aeq. C_4H_5 an die Stelle von 1 Aeq. H get
ten ist, oder als ein Ammoniak betrachtet $= \left. \begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix} \right\} N$, d. i. A
moniak, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff vertreten sind. Es wird
halten, indem eine Auflösung von essigsaurem Aethyloxyd in wäs
rigem Aethylamin zuerst im Wasserbade und dann im luftleeren Rau
über Kalk abgedampft wird, wobei es als eine syrupartige Flüssigk
zurückbleibt.

Oder man vermischt ungefähr gleiche Volumina von cyansaure
Aethyloxyd und Essigsäurehydrat; schon in der Kälte fängt hier
Zersetzung und damit die Entwickelung von Kohlensäure an; durch
lindes Erwärmen wird die Zerlegung vollständig, und es bleibt da
eine weniger leicht bewegliche Flüssigkeit zurück, welche das Aeth
acetamid gemengt mit überschüssiger Essigsäure enthält. Bei der D
stillation geht zuerst die freie Säure, und erst bei 200° C. das Aethyla
tamid über; die Bildung desselben wird durch folgendes Schema anschaulic



$$\underbrace{C_4H_5O + C_2NO}_{\text{Cyansaures Aethyloxyd}} + \underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäurehydrat}} = \underbrace{C_8H_9NO_2}_{\text{Aethylacetamid}} + 2\,CO$$

Das Aethylacetamid ist eine farblose, nicht krystallisirbare Flüssi
keit von 0,942 specif. Gewicht bei 4°C., es siedet bei 205° C.; es lö
sich in jedem Verhältniss in Wasser oder in Alkohol. Aus der wäs
rigen Lösung wird es durch Zusatz von Kali in der Kälte unveränd
ausgeschieden; beim Erhitzen mit Kali wird es zersetzt, es bildet si
essigsaures Kali und Aethylamin entweicht.

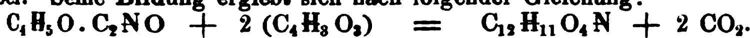
Aethylbiacetamid, Aethylacetimid[1]). Diese Verbindu
hat Wurtz 1853 durch Zersetzung des cyansauren Aethyloxyds n
wasserfreier Essigsäure erhalten. Die Zusammensetzung des Körpe
ist $C_{12}H_{11}NO_4$, das ist das Biacetoxylamid, oder ein Imid des saur
essigsauren Ammoniaks ($C_8H_7O_4N$), in welchem 1 Aeq. Wasserst
durch Aethyl ersetzt ist, daher seine Formel $NH . \left\{ \begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_4 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ C_4H_5 \end{matrix} \right\} O_2 \end{matrix} \right.$
Betrachtet man die Verbindung als ein Ammoniak, so sind 2 Aeq. d
Wasserstoffs durch Acetoxyl und das dritte H durch Aethyl erset
daher seine rationelle Formel $= \left. \begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_3O_2 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix} \right\} N$.

Zur Darstellung des Aethylbiacetamids werden ungefähr gleic

T. XLII, p. 48. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 334; Bd. LXXXVI
S. 314. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. LII, S. 285; Bd. LX, S. 140. — Phar
Centralbl. 1851, S. 186, und 1853, S. 633. — Chem. Gaz. 1853, p. 407. — Ja
resber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 451; 1853, S. 501; 1854, S. 566.

[1]) Literatur s. bei Aethylacetamid.

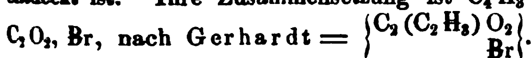
Theile cyansaures Aethyloxyd und wasserfreie Essigsäure in eine starke Glasröhre gebracht, und nachdem diese zugeschmolzen ist, wird das Gemenge einige Stunden auf 180° bis 200° C. erhitzt; nachdem so die Zersetzung bewirkt ist, wird das Glasrohr der Vorsicht halber zuerst in einer Kältemischung stark abgekühlt und dann erst geöffnet, es entweicht nun der grössere Theil der gebildeten Kohlensäure sogleich mit Heftigkeit, der letzte Antheil derselben wird durch Erwärmen ausgetrieben; beim Destilliren der zurückbleibenden braunen Flüssigkeit geht zuerst Essigsäure und zwischen 185° und 192° C. das Aethyldiacetamid über. Seine Bildung ergiebt sich nach folgender Gleichung:



$$\underbrace{C_4H_5O.C_2NO}_{\text{Cyans. Aethyloxyd}} + \underbrace{2\,(C_4H_3O_3)}_{\text{Wasserfr. Essigsäure}} = \underbrace{C_{12}H_{11}O_4N}_{\text{Aethyldiacetamid}} + 2\,CO_2.$$

Das Aethyldiacetamid ist eine farblose Flüssigkeit von 1,009 specif. Gewicht bei 20° C.; sie siedet bei etwa 190° C. Weitere Eigenschaften sind nicht angegeben. *Fe.*

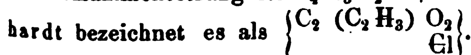
Acetoxylbromid. Acetylbromür nach Gerhardt. Eine aus der Essigsäure entstehende Verbindung, welche 1855 von Ritter[1]) entdeckt ist. Ihre Zusammensetzung ist $C_4H_3O_2, Br$, d. i. (C_2H_3), C_2O_2, Br, nach Gerhardt $= \left\{\begin{matrix} C_2(C_2H_3)O_2 \\ Br \end{matrix}\right\}$.



Zur Darstellung der Verbindung bringt man Phosphorperbromid in eine tubulirte Retorte, und mischt ganz allmälig die äquivalente Menge Eisessig hinzu, aber sehr langsam, da bei jedem Zusatz Aufbrausen stattfindet, und dabei ein Theil des Products sogleich überdestillirt. Nachdem die Substanzen vollständig gemischt sind, wird die Flüssigkeit abdestillirt, und das Destillat fractionnirt rectificirt, um das Acetylbromür von Bromwasserstoff und Phosphoroxybromid zu trennen.

Das Acetoxylbromid ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 81° siedet; an der Luft wird sie augenblicklich gelb, und raucht stark; auf die Haut gebracht, färbt sie diese gelb, und ertheilt ihr einen lange anhaftenden Geruch nach Phosphorwasserstoff (wenn ganz rein?); durch Wasser wird das Bromür schnell in Essigsäure und Bromwasserstoffsäure zersetzt. *Fe.*

Acetoxylchlorid, Acetylchlorür nach Gerhardt[2]). Ein Zersetzungsproduct der Essigsäure, 1852 von Gerhardt entdeckt; seine Zusammensetzung ist $C_4H_3O_2Cl$, d. i. $(C_2H_3)\,C_2O_2, Cl$; Gerhardt bezeichnet es als $\left\{\begin{matrix} C_2\,(C_2H_3)\,O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}$.



Das Acetoxylchlorür bildet sich bei der Zersetzung von essigsaurem Salz mit Phosphoroxychlorid, sowie bei der Behandlung von wasserfreier Essigsäure mit Phosphorsuperchlorid.

Zur Darstellung des Acetoxylchlorids bringt man geschmolzenes essigsaures Kali in eine tubulirte Retorte, welche mit einer gut abgekühlten Vorlage verbunden ist, und lässt durch eine durch den Kork des Tubulus gehende fein ausgezogene Spitze tropfenweise Phosphoroxychlorid auf das Salz fallen. Es findet hierbei so starke Wärmeent-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 209.

[2]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXIV, p. 755, T. XXXVI, p. 505; Annal. de chim. et phys. [3.] T. XXXVII, p. 294. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 57. — Pharm. Centralbl. 1853, S. 273.

wickelung statt, dass das Product ohne äussere Erwärmung überdestillirt. Das Destillat wird bei gelinder Wärme ein, oder wenn es nöthig ist, d. h. wenn es noch etwas Phosphoroxychlorid enthält, zwei Mal über etwas essigsaures Kali, und dann zuletzt für sich destillirt, wobei das Destillat, welches bei 55° übergeht, für sich aufgefangen wird (Gerhardt).

Nach Ritter's Angabe erhält man das Acetoxylchlorür leichter rein und in grösserer Menge, wenn man statt essigsaurem Salz und Phosphoroxychlorid, Essigsäurehydrat und Phosphorperchlorid nimmt, indem sonst sich immer auch wasserfreie Essigsäure bildet, und das Chlorid schwieriger rein zu erhalten ist. Dem Phosphorperchlorid, welches in einer mit gut abgekühlter Vorlage verbundenen Retorte enthalten ist, wird ganz allmälig wie bei Darstellung des Acetoxylbromürs die äquivalente Menge Essigsäurehydrat hinzugesetzt; jeder Zusatz der Säure bewirkt ein starkes Aufbrausen und Entwickelung von Salzsäure, während zugleich durch die freiwerdende Wärme der grössere Theil des gebildeten Acetylchlorürs überdestillirt. Nachdem zuletzt mit Hülfe schwacher äusserer Erwärmung alle flüchtigen Producte abdestillirt sind, wird das Destillat rectificirt, und das bei 55° C. übergehende für sich aufgefangen (Ritter)[1].

Das Acetoxylchlorid bildet sich aus der Essigsäure neben Phosphoroxychlorid und Salzsäure:



$$\underbrace{HO\,.\,C_4H_3O_3}_{\text{Essigsäurehydrat}} + PCl_5 = \underbrace{C_4H_3O_2,\,Cl}_{\text{Acetoxylchlorür}} + P\left\{\begin{matrix}Cl_3\\O_2\end{matrix}\right\} + HCl.$$

Statt Essigsäurehydrat kann wasserfreie Essigsäure genommen werden; in diesem Fall entsteht natürlich keine Salzsäure.

Das Acetylchlorür ist eine farblose sehr bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 1,125 specif. Gewicht bei 11° C., von 1,1305 bei 0°C. und 1,1072 bei 16°C. (Kopp); es hat einen erstickenden Geruch, gleichzeitig an Essigsäure und an Salzsäure erinnernd; an der Luft raucht es schwach; die Dämpfe greifen Augen wie Respirationsorgane stark an. Das Acetoxylchlorür kocht bei 55° C., sein Dampf hat ein specif. Gewicht von 2,72. In Berührung mit Wasser zersetzt es sich leicht und unter Wärmeentwickelung vollständig in Essigsäure und Salzsäure; enthält es noch Phosphoroxychlorid beigemengt, so bildet sich zugleich auch Phosphorsäure. Bringt man einige Tropfen Wasser auf das Chloracetyl, so findet eine heftige Reaction statt, und die Zersetzung erfolgt unter schwacher Explosion.

Beim Erhitzen von Acetoxylchlorür mit Zink in einer zugeschmolzenen Glasröhre bildet sich eine braune theerartige Masse, aus welcher auf Zusatz von Wasser sich Chlorzink löst, während sich ein ätherartiger Geruch entwickelt.

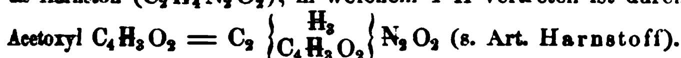
Acetoxylchlorid wirkt energisch auf Schwefelblei ein, wobei sich eine farblose flüchtige schwefelhaltende Substanz bildet, von einem durchdringenden unangenehmen Geruch; es ist vielleicht das dem Chlorür entsprechende Acetoxylsulfür.

Aus dem Acetoxylchlorid durch Zersetzung mit Jodsilber ein Acetoxyljodür darzustellen, ist bis jetzt nicht gelungen. *Fe.*

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 208.

Acetoxylharnstoff, Acetureid, Acetylureid[1]). Ein Zersetzungsproduct des Harnstoffs durch Acetoxylchlorid, von Zinin und fast gleichzeitig von Moldenhauer dargestellt, welches sich betrachten lässt als Harnstoff ($C_2H_4N_2O_2$), in welchem 1 H vertreten ist durch 1 Aeq.



Acetoxyl $C_4H_3O_2 = C_2 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix} \right\} N_2O_2$ (s. Art. Harnstoff).

Fe.

Acetoxylhydrat. Der Zusammensetzung nach könnte man die sogenannte Aldehydsäure oder acetylige Säure, welche durch langsame Verbrennung von Aethyloxyd entsteht, als eine Verbindung von Acetoxyl mit Wasser ansehen; da diese Säure aber nur unvollständig bekannt, und auch ihre Elementarzusammensetzung nicht direct ermittelt ist, so kann man für diesen Körper eine an und für sich unwahrscheinliche rationelle Formel $(C_2H_3)C_2O_2 . HO$ nicht annehmen, und wir müssen nähere Untersuchungen dieses Körpers abwarten. *Fe.*

Acetoxylin s. Acetin.

Acetoxyloxyd. Die wasserfreie Essigsäure von Gerhardt lässt sich, wenn man nicht, wie Gerhardt es thut, die Formel verdoppelt, als das Oxyd des Acetoxyls ansehen: $(C_2H_3)C_2O_2,O$ (s. Art. Essigsäure). *Fe.*

Acetoxylsäure, Acetoxyloxydhydrat, $HO.(C_2H_3)C_2O_2,O$, ist das Essigsäurehydrat (s. Art. Essigsäure).

Acetoxylsulfhydrat, Thiacetsäure. Von Kekulé 1854[2]) entdeckt. Ein Product der Einwirkung von Phosphorsulfid auf Essigsäurehydrat; die Formel der Säure ist $(C_2H_3)C_2O_2,S, HS$, oder nach Gerhardt's Formeln: $\left\{ \begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ H \end{matrix} \right\} S_2$; es ist Essigsäurehydrat, in welchem der ausserhalb des Radicals stehende Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Die Thiacetsäure bildet sich aus Essigsäurehydrat durch Einwirkung von Phosphorsulfid oder Persulfid.

Die Säure bildet eine farblose Flüssigkeit von einem eigenthümlichen gemischten Geruch, der an Essigsäure und auch an Schwefelwasserstoff erinnert; sie siedet bei 93° C. und ist in Wasser löslich.

Das Acetoxylsulfhydrat löst Kalium und beim Erwärmen Zink unter Entwickelung von Wasserstoff. Sie wird durch concentrirte Salpetersäure unter Explosion oxydirt. Von Phosphorperchlorid wird sie zersetzt, wobei sich Acetoxylchlorid neben Salzsäure und Phosphorsulfochlorid (PCl_3S_2) bildet. *Fe.*

Acetoxylsulfid, Thiacetsäureanhydrid, Schwefelothyl, Othylthiacetal. Ein 1854 von Kekulé[3]) entdeckter Körper; seine Zusammensetzung giebt die Formel $(C_2H_3)C_2O_2$, S,

---

[1]) Bullet. de l'acad. Petersb. T. XII, p. 281. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 405 u. Bd. XCIV, S. 100. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 355. — Pharm. Centralbl. 1854, S. 426, und 1855 S. 349. — Chem. Gaz. 1854, p. 289. — Annales de chim. et phys. [3.] T. XLIV, p. 57. — Jahresber. von Liebig und Kopp 1854, S. 679 u. S. 680.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XL, S 311. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 461. — Pharm. Centralbl. 1854, S. 502. — Annal. de chim. et phys. [3.] T. XLII, p. 240. — London Royal Soc. Proceeds. T. VII, p. 87.

[3]) Literatur s. bei Acetoxylsulfhydrat.

oder nach Gerhardt'scher Bezeichnung ist das Aequivalent das dop pelte und die Bezeichnung: $\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} S_2$.

Das Product wird dargestellt durch Einwirkung von Phosphorper sulfid (PS_5) (aus amorphem Phosphor dargestellt, s. erste Aufl. Bd. VI S. 470) auf wasserfreie Essigsäure. In der Kälte zeigt sich kein merkbare Einwirkung, aber schon beim gelinden Erwärmen tritt ein heftige Reaction ein; und durch Destillation wird das Product gerei nigt. Seine Bildung beruht darauf, dass das Acetoxyloxyd, $(C_2H_3)C_2O_2,O$ das mit dem Acetoxyl verbundene Sauerstoffäquivalent gegen Schwefe aus dem Phosphorpersulfid austauscht.

Die wasserfreie Thiacetsäure ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, welche bei 121° C. siedet. Sie sinkt in Was ser zu Boden, anfangs ohne sich zu zersetzen; bald aber findet eine Zerlegung statt, indem sich Essigsäurehydrat und Acetoxylsulfhydrat bildet:



$$\underbrace{2[(C_2H_3)C_2O_2,S]}_{\text{Acetoxylsulfid}} + 2HO = \underbrace{HO.(C_2H_3)C_2O_2,O}_{\text{Essigsäurehydrat}} + \underbrace{HS.(C_2H_3)C_2O_2,S}_{\text{Acetoxylsulfhydrat}}$$

Von den Verbindungen des Acetoxylsulfids mit basischen Sulfureten sind nur wenige dargestellt, welche durch Zerlegung des Acetoxylsulfhydrats (s. d. Art.) mit Metallen oder Metalloxyden erhalten werden können, theils sich auch direct aus essigsauren Salzen durch Einwirkung von Phosphorpersulfid darstellen lassen.

Acetoxylsulfid-Aethyl, Thiacetsäure, thiacetsaures Aethylsulfid. Von Kekulé dargestellt; seine Formel ist $C_4H_5S.(C_2H_3)C_2O_2,S$, oder $\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} S_2$. Es wird durch Einwirkung von Fünffach-Schwefelphosphor auf essigsaures Aethyloxyd erhalten, wobei eine sehr heftige Reaction stattfindet. Der Aether ist leichter als Wasser, sein Geruch ist dem des Essigäthers ähnlich, doch zeigt sich zugleich der des Schwefelwasserstoffs. Er siedet bei ungefähr 80° C.; in Wasser löst er sich nicht auf.

Acetoxylsulfid-Blei, $PbS.(C_2H_3)C_2O_2,S$, oder $\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ Pb \end{matrix}\right\} S_2$. Das Salz wird durch Fällen von essigsaurem Blei mit Acetoxylsulfhydrat erhalten; und der Niederschlag aus heissem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt. Das Salz bildet vollkommen farblose, seidenglänzende Nadeln; es ist wenig beständig und zersetzt sich sowohl im trockenen Zustande als in Lösung rasch unter Bildung von Schwefelblei. *Fe.*

Acetoxylwasserstoff, Acetoxylhydrür, $(C_2H_3)C_2O_2,H$. Nach Kopp ist aller Sauerstoff des Aldehyds, dessen empirische Zusammensetzung die Formel $C_4H_4O_2$ giebt, im Radical selbst enthalten; dieser Körper ist daher die Wasserstoffverbindung des Acetoxyls $= (C_2H_3)C_2O_2,H$ (s. Art. Aldehyd). *Fe.*

Acetoxyl, secundäre Radicale und deren Verbindungen. In manchen Verbindungen des Acetoxyls kann man den Wasserstoff des Paarlings (C_2H_3) ganz oder theilweise durch Chlor, durch Brom und wahrscheinlich durch Jod, vielleicht durch andere Körper ersetzen, ohne dass dadurch eine wesentliche Veränderung in dem Verhalten des Radicals einträte; denn die so sich bildenden Verbindungen secun-

därer Radicale zeigen den entsprechenden Verbindungen des primären Radicals in ihrem Verhalten sich in vieler Hinsicht ähnlich. Das in diesen Verbindungen im Radical enthaltene Chlor z. B. lässt sich durch Wasserstoff ersetzen, und so die ursprüngliche Acetoxylverbindung wieder herstellen; dagegen kann Sauerstoff nicht an die Stelle des Chlors treten, ohne vollständige Umwandlung und Zerstörung des Radicals.

Die Verbindungen solcher secundärer Acetoxylradicale sind bis jetzt noch unvollständig bekannt; hauptsächlich sind die aus der Acetoxylsäure (Essigsäure) abgeleiteten Substitutionsproducte untersucht. Am vollständigsten sind die durch Einwirkung von Chlor auf Acetoxylverbindungen entstehenden Substitutionsproducte bekannt; wir kennen hier eine Verbindung des Chloracetoxyls, $\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.\right) C_2O_2$, und vollständiger die Verbindungen des Trichloracetoxyls, $(C_2 Cl_3) C_2 O_2$; wir kennen ferner eine Verbindung des Tribromacetoxyls, $(C_2, Br_3) C_2O_2$. In der sogenannten Essigschwefelsäure kann man wohl ein Sulfacetoxyl als Radical annehmen, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff des primären Radicals durch 1 Aeq. SO_2 ersetzt ist.

Chloracetoxyl, $\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.\right)C_2O_2$.

Dieses hypothetische Radical ist noch nicht für sich dargestellt.

Chloracetoxylsäure, Monochloracetylsäure. Das erste Product der Einwirkung von Chlor auf Acetoxylsäure; es ist von Leblanc [1]) 1844 entdeckt; die Formel des Säurehydrats ist $HO.\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.\right)C_2O_2, O$. Es wird dargestellt, indem durch reines Essigsäurehydrat, nachdem es mit 7,5 Proc. Wasser verdünnt ist, im zerstreuten Tageslicht so lange Chlorgas geleitet wird, als noch Salzsäuredämpfe mit demselben fortgehen. Die Einwirkung geht sehr langsam vor sich und muss durch Erwärmung bis 100° C. unterstützt werden. Nach beendeter Zersetzung wird das freie Chlor bei derselben Temperatur durch einen Strom von Kohlensäure ausgetrieben.

Die so gewonnene Verbindung ist eine sehr saure, der Essigsäure im Geruch ähnliche, nur etwas weniger leicht bewegliche Flüssigkeit; in der Regel enthält sie noch freie Essigsäure beigemengt. Sie zersetzt die kohlensauren Alkalien und giebt mit Kali ein zerfliessliches Salz. Silberlösung wird dadurch nicht gefällt. Die Auflösung des Silbersalzes, welches durch Neutralisation der freien Säure mit feuchtem Silberoxyd dargestellt wird, giebt beim Verdunsten im Vacuum zuerst Krystalle von essigsaurem Silber. Später scheiden sich weisse glänzende Schuppen des leichter löslichen chloracetoxylsauren Silberoxyds ab, welche gegen Licht sehr empfindlich sind, und beim Verbrennen Chlorsilber hinterlassen. Die Analyse desselben stimmt mit der Formel $AgO.\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.\right)C_2O_2, O$ gut überein. Weiter sind die Eigenschaften und Verbindungen dieser merkwürdigen Säure nicht untersucht.

---

[1]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. X, p. 212.

Tribromacetoxyl.

Dieses hypothetische Radical $(C_2Br_3)C_2O_2$, in welchem 3 Ae Brom an die Stelle von 3 Aeq. Wasserstoff des Methyls getreten sin ist noch nicht isolirt, und es ist nur die Wasserstoffverbindung desse ben bekannt.

Tribromacetoxylwasserstoff (Bromal), Formylbromi mit Kohlenacibromid (Berzelius), *Oxyde de brométhise* (Lau rent). Die dem Chloral analoge Bromverbindung ist von Löwig [1]) 183 entdeckt; ihre Formel ist $(C_2Br_3)\,C_2O_2, H$. Berzelius betrachtet d Bromal als ein Formylbromür mit Bromkohlensäure $= (C_2H)\,Br$ - $2\,C\left\{\begin{matrix}O\\Br\end{matrix}\right.$. Zur Darstellung des Bromals wird 1 Thl. wasserfreier A kohol in eine tubulirte Retorte gebracht, welche mit tubulirter Vorlag versehen und mit einem pneumatischen Apparate verbunden ist; ma setzt nun mittelst eines bis in den Alkohol reichenden Trichters allmä lig 3 bis 4 Thle. Brom hinzu, während Retorte und Vorlage in eine Kältemischung stehen. Vor dem jedesmaligen Zusatz von Brom wa tet man bis die durch die heftige Reaction erhitzte Flüssigkeit sic wieder auf die anfängliche Temperatur abgekühlt hat.

Nachdem alles Brom zugesetzt, destillirt man $^5/_6$ der Flüssigkei ab; der Rückstand, welcher Bromal neben anderen Zersetzungsproduc ten enthält, wird mit viel Aether geschüttelt, aus der leichteren obere Schicht wird der Aether abdestillirt, und die rückständige Flüssigkei an der Luft verdampft, wobei sich dann gelbliche Krystalle von Bromal hydrat abscheiden, welche durch Pressen zwischen Fliesspapier mög lichst gereinigt werden.

Das Gemenge von 1 Thl. absolutem Alkohol oder Aether mit 3 bis 4 Thln. Brom, welche unter den angegebenen Vorsichtsmaassregel gemischt sind, kann auch zuerst 10 bis 12 Tage stehen; man destillir dann $^3/_4$ Thle. ab, und lässt den Rückstand in der Retorte mit Wasser versetzt 24 Stunden an der Luft stehen, wobei Bromalhydrat krystallisirt (Löwig).

Endlich soll sich Bromal auch bei Einwirkung von Brom auf ein Gemenge von Alkohol und Salpetersäure bilden, in ähnlicher Weise wie Jod, mit Alkohol und Salpetersäure behandelt, Trijodacetoxylwasserstoff (s. d. Art. unten) liefern soll (Aimé).

Um das Bromal aus dem Hydrat abzuscheiden, wird dieses mit der 6fachen Menge Schwefelsäure versetzt; hierbei scheidet sich das schwere Bromal auf dem Boden der Flüssigkeit ab, worauf es von der überstehenden leichteren Flüssigkeit getrennt und dann über gepulverten gebrannten Kalk destillirt wird.

Das reine Bromal ist eine farblose ölartige Flüssigkeit, sie riecht eigenthümlich durchdringend, die Augen zu Thränen reizend, und hat einen stark brennenden scharfen, lange anhaltenden Geschmack; das specifische Gewicht ist 3,34, das Bromal macht auf Papier einen später verschwindenden Fettfleck; es siedet über 100° C. und destillirt dabei unverändert über. Es löst Phosphor und Schwefel und mischt sich

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. III, S. 288. — Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XXXVI, S. 551.

mit Brom. In Wasser, Weingeist oder Aether ist es leicht löslich, diese Lösungen zeigen den Geruch und Geschmack des Bromals, sie reagiren neutral und werden durch Silbersalz nicht gefällt.

Verdunstet die wässerige Lösung langsam an der Luft, so scheidet sich Bromalhydrat, $(C_2Br_3)C_2O_2$, $H + 4HO$, in grossen vollkommen farblosen durchsichtigen regelmässigen Krystallen ab von der Form des Kupfervitriols. Besonders schöne Krystalle bilden sich, wenn reines Bromal, für sich oder mit weniger Wasser versetzt, längere Zeit an feuchter Luft stehen bleibt. Die Krystalle haben den Geruch des Bromals, sie schmelzen schon in der Wärme der Hand; Schwefelsäure entzieht dem Hydrat leicht das Wasser und scheidet wasserfreies Bromal ab.

Bromal wird durch Chlor, durch Salpetersäure oder Schwefelsäure nicht zersetzt; in Berührung mit letzterer Säure raucht es, wenn es noch etwas schweren Bromäther enthält, nicht aber wenn es rein ist.

Die wässerigen Alkalien zersetzen das Bromal beim Erwärmen leicht in Formylbromid und ameisensaures Salz. Kalk und Baryt im Bromaldampf erwärmt, erhitzen sich bis zum Glühen, und es bildet sich Brommetall, Kohlenoxyd und Kohle. Durch wasserfreie Metalloxyde wird es nicht so leicht zersetzt wie durch wasserhaltende. Glühende Metalle zersetzen es wie Kalk und Baryt.

Trichloracetoxyl, $(C_2Cl_3)C_2O_2$.

Das Trichloracetoxyl hat noch nicht isolirt werden können. Es enthält als Paarling das Trichlormethyl (C_2Cl_3, oder Kohlensesquichlorid). Seine Verbindungen sind im Allgemeinen den entsprechenden Acetoxylverbindungen ähnlich; häufig werden sie durch Einwirkung von Chlor aus diesen letzteren oder in analoger Weise wie diese dargestellt.

Von den Trichloracetoxylverbindungen sind folgende untersucht:

Trichloracetoxylchlorid . . . $(C_2Cl_3)C_2O_2$, Cl = Chloraldehyd.

Trichloracetoxylsäure . $HO.(C_2Cl_3)C_2O_2$, O = Chloressigsäure.

Trichloracetoxylwasserstoff. $(C_2Cl_3)C_2O_2$, H = Chloral.

Trichloracetoxylamid. . . . . $(C_2Cl_3)C_2O_2$, H_2N,

oder $\left.\begin{matrix}(C_2Cl_3)C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$ = Chloracetamid.

Trichloracetoxylphosphid . . $(C_2Cl_3)C_2O_2$, H_2P,

oder $\left.\begin{matrix}(C_2Cl_3)C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}P$ = Chloracetyphid.

Trichloracetoxylamid, Trichloracetylbioxydamid, Chloracetamid von Malaguti, Trichloroxamid von Berzelius, Chlorcarbetamid. Dieser Körper ist 1845 zuerst von Cloez [1]) entdeckt; seine Zusammensetzung ist = $C_4Cl_3O_2NH_2$, seine rationelle Formel = $(C_2Cl_3)C_2O_2 . H_2N$ oder $\left.\begin{matrix}(C_2Cl_3)C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$.

Dieses Amid ist nach Cloez von Malaguti [2]) und von Cahours [3]) dargestellt und untersucht. Es bildet sich bei Einwirkung von

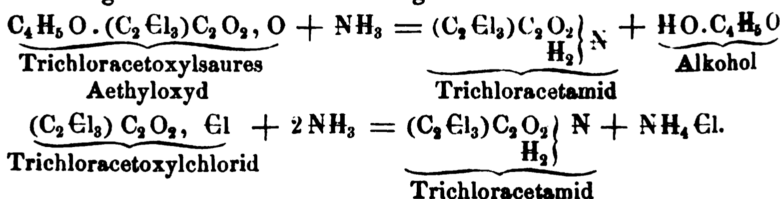
[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXI, p. 69 et 378. — Annal. de chim. et phys. [3.] T XVII, p. 300. — [2]) Compt. rend. de l'acad. T. XXI, p. 291; T. XXII, p. 853. — Annal. de chim. et phys. [3.] T. XVI, p. 18 et p. 58. — [3]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. XIX, p. 352.

wässerigem oder gasförmigem Ammoniak auf Trichloracetoxychlorid (s. unten S. 99) selbst, sowie auf solche Körper, welche für sich zersetzt Trichloracetoxychlorid bilden; so verhalten sich der sogenannte Perchloräther (Trichloracetyloxybichlorid, s. d. Art.) und die verschiedenen Verbindungen, welche als Perchlorameisenäthyläther, Perchlorameisenmethyläther, Perchloroxaläther, Perchlorbernsteinäther, Perchlorkohlensäureäther und Perchloressigsäureäther bezeichnet sind; namentlich kann letztere Verbindung vorzugsweise zur Darstellung des Amids verwendet werden. Das Chloracetamid wird endlich analog dem Acetamid beim Behandeln von trichloracetoxylsaurem Aethyloxyd mit Ammoniak erhalten.

Wird Trichloracetoxylsaures Aethyloxyd mit wässerigem Ammoniak übergossen, so erstarrt die Flüssigkeit nach kurzer Zeit zu einem krystallinischen Magma, einem Gemenge von Chlorammonium mit Chloracetamid, welches letztere nach dem Abfiltriren und Auspressen der Masse zwischen Papier, durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wird.

Wird Trichloracetoxylchlorid oder Perchloressigäther, Perchlorkohlensäureäther, Perchloroxaläther, Perchloräther, Perchlorameisenäther u. s. w. in flüssiges Ammoniak getropft, so bildet sich unter Wärmeentwickelung und Zischen ein weisser Niederschlag von Chloracetamid mit Salmiak. Die gleiche Einwirkung übt gasförmiges Ammoniak auf die genannten Verbindungen aus, diese erstarren dabei augenblicklich. Zur Trennung des Chloracetamids von dem Salmiak wird die weisse Masse zuerst mit kaltem Wasser ausgewaschen und der Rückstand von Chloracetamid aus Aether umkrystallisirt, welche Flüssigkeit den etwa noch beigemengten Salmiak ungelöst zurücklässt.

Die Umwandlung des trichloracetoxylsauren Aethyloxyds, sowie die des Trichloracetoxylchlorids durch Ammoniak finden in folgenden Gleichungen ihre einfachste Erklärung:



$$\underbrace{C_4H_5O.(C_2Cl_3)C_2O_2, O}_{\text{Trichloracetoxylsaures Aethyloxyd}} + NH_3 = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_2Cl_3)C_2O_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Trichloracetamid}} + \underbrace{HO.C_4H_5O}_{\text{Alkohol}}$$

$$\underbrace{(C_2Cl_3)C_2O_2, Cl}_{\text{Trichloracetoxylchlorid}} + 2NH_3 = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_2Cl_3)C_2O_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Trichloracetamid}} + NH_4Cl.$$

Bei der Zersetzung des sogenannten Perchlorameisensäureäthers durch Ammoniak treten ausser den hauptsächlichsten Zersetzungsproducten, Chloracetamid und Salmiak, auch die Zersetzungsproducte von Chlorkohlensäure auf.

Das Trichloracetoxylamid ist das Amid der Trichloracetoxylsäure, und es verhält sich zu dieser Säure sowohl seiner Zusammensetzung als seinen Eigenschaften nach, wie Oxamid zur Oxalsäure, Benzamid zur Benzoësäure u. s. w. sich verhält.

Dieses Amid bildet weisse weiche perlmutterglänzende Blättchen, beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung wird es in flachen Prismen oder in sechsseitigen Säulen erhalten, deren Flächen Winkel von 120° C. bilden. Die Krystalle sind leicht spaltbar; sie besitzen einen angenehmen aromatischen Geruch und einen süsslichen Geschmack. Sie lösen sich sehr wenig in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser;

von Alkohol oder Aether, besonders von letzterem werden sie leicht gelöst. Das Acetamid schmilzt bei 135° C., bei 200° C. färbt es sich dunkler, bei 238° C. destillirt es ohne merkliche Zersetzung über.

Von Kalilauge wird es in der Kälte nicht verändert, aber beim Kochen entweicht Ammoniak, und die Flüssigkeit enthält nun trichloracetoxylsaures Kali, welches bei fortgesetztem Kochen in kohlensaures Kali und Chloroform und in dessen weitere Zersetzungsproducte, Ameisensäure und Salzsäure, verwandelt wird. In kaustischem Ammoniak löst es sich allmälig auf und verwandelt sich damit in trichloracetylsaures Ammoniak.

Wasserfreie Phosphorsäure entzieht dem Trichloracetoxylamid beim Erhitzen die Elemente des Wassers (2 $\text{H}O$) und verwandelt es dadurch in Trichloracetonitril $C_4\,\text{Cl}_3\,\text{N}$ dem Trichlormethylcyanid = $(C_2\,\text{Cl}_3)\,C_2\,\text{N}$.

Das **Trichloracetonitril** ist eine flüchtige Flüssigkeit von 1,444 specif. Gewicht; sie siedet bei 81° C. Durch Einwirkung von Alkalien verwandelt sie sich in trichloracetoxylsaures Salz und Ammoniak.

Das Trichloracetoxylamid wird im trockenen Zustande durch Chlor nicht verändert; wird es zuerst mit Wasser befeuchtet, so bildet sich, nach Cloez, bei Einwirkung von Chlor jetzt Salzsäure und ein krystallinisches Product, ein Körper, welcher ein Trichloracetoxylamid enthält, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch das gleiche Aequivalent Chlor ersetzt ist.

Dieser Körper, dessen Zusammensetzung $(C_2\,\text{Cl}_3)\,C_2\,O_2\,.\,\text{Cl}\,\text{H}\,\text{N}$ ist, ward von Cloez entdeckt, der ihn **Chloracetamsäure** nennt; da er sich mit Kali und Ammoniak zu salzartigen Verbindungen vereinigt; er ist ein Amid, in welchem 1 Aeq. Cl an die Stelle von 1 Aeq. H des Amids getreten ist; es ist daher Trichloracetoxylchloramid

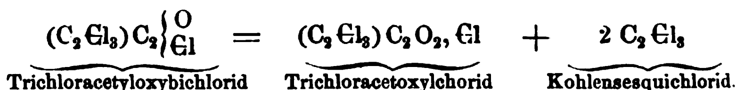
$$\left.\begin{matrix}(C_2\text{Cl}_3)C_2O_2\\ \text{Cl}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{N}.$$

Die Chloracetamsäure bildet, aus Aether krystallisirt, lange farblose Nadeln; sie ist beinahe ganz geruchlos, besitzt einen schwachen aber sehr unangenehmen Geschmack, schmilzt leicht und lässt sich partiel unverändert überdestilliren. Sie löst sich in der Kälte in wässerigem Ammoniak oder Kali, und bildet damit krystallisirbare aber nicht näher untersuchte Verbindungen. Sie ist unlöslich in Wasser, in Alkohol ziemlich, in Aether leicht löslich. Ihre Auflösung in Ammoniak im Vacuum verdampft, hinterlässt eine weisse amorphe Masse, welche an feuchter Luft in krystallinische glänzende Schüppchen übergeht, die nach Cloez chloracetamsaures Ammoniumoxyd sind. Durch Kochen mit Kali wird sie unter Ammoniumoxydentwickelung zersetzt, ausserdem sollen nur kohlensaures Kali und Chlorkalium gebildet werden (Cloez).

Trichloracetoxylchlorid, Chloraldehyd, *Aldehyd chloré* von Malaguti, **Oxalacibichlorid** von Berzelius, **Trichloracetylbioxychlorid.** Eine von Malaguti[1]) entdeckte Verbindung, deren empirische Zusammensetzung $C_4\,\text{Cl}_4\,O_2$ ist, die rationelle Formel ist $(C_2\,\text{Cl}_3)\,C_2\,O_2,\,\text{Cl}$.

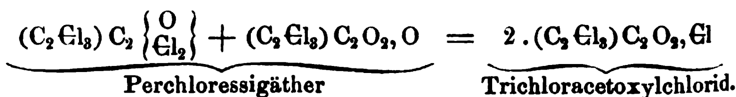
[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XIX, p. 577; T. XXI, p. 445. — Annal. de chim. et phys. [3.] T. XVI, p. 5.

Die Verbindung entsteht bei der Destillation von Trichloracetyloxybichlorid (dem Perchloräther, C_4Cl_5O, von Malaguti), welches dadurch in ein Gemenge von nahezu gleichen Theilen Trichloracetoxylchlorid und Kohlensesquichlorid verwandelt wird:



$$\underbrace{(C_2Cl_3)C_2\left\{\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right.}_{\text{Trichloracetyloxybichlorid}} = \underbrace{(C_2Cl_3)C_2O_2, Cl}_{\text{Trichloracetoxylchorid}} + \underbrace{2\,C_2Cl_3}_{\text{Kohlensesquichlorid.}}$$

Durch wiederholte Destillation kann ersteres von dem schweren flüchtigen Kohlensesquichlorid getrennt werden und ist als rein zu betrachten, wenn es sich vollkommen im Wasser löst. Diese Verbindung bildet sich ausserdem neben Kohlensesquichlorid häufig schon bei der Darstellung des Acetyloxybichlorids, offenbar in Folge secundärer Zersetzung des letzteren. Sie entsteht ferner aus dem Acetyloxybichlorid beim Erhitzen desselben mit Schwefelsäure bis 240° C., wobei sich dieses mit dem Wasser der Schwefelsäure langsam in Acetylbioxychlorid und Salzsäure verwandelt. Das Trichloracetoxylchlorid bildet sich beim Behandeln von Essigäther mit Chlor im Sonnenlichte (Cloez), und ist auch ein constantes Product bei der Zersetzung der sogenannten zusammengesetzten Perchlorätherarten, des Perchlorkohlensäureäthers, des Perchlorameisen-, Perchloroxal- und Perchloressigäthers. Die letztere Verbindung wird am vortheilhaftesten zur Darstellung des Chloraldehyds verwendet; der Perchloressigäther (s. Essigäther, Verwandlung durch Chlor) kann seinen Elementen nach als aus Trichloracetyloxybichlorid $\left(C_2Cl_3, C_2\left\{\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right.\right)$ und Trichloracetoxylsäure $(C_2Cl_3)C_2O_2, O$ bestehend angesehen werden; wird er durch eine mit Glasstückchen gefüllte schwach glühende Röhre geleitet, so verwandelt er sich geradeauf durch eine metamerische Umsetzung seiner Elemente in Trichloracetoxylchlorid, welches mit jenem gleiche Zusammensetzung hat. Diese Metamorphose lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



$$\underbrace{(C_2Cl_3)C_2\left\{\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right\} + (C_2Cl_3)C_2O_2, O}_{\text{Perchloressigäther}} = \underbrace{2\,.(C_2Cl_3)C_2O_2, Cl}_{\text{Trichloracetoxylchlorid.}}$$

Auch aus den anderen Perchlorätherarten bildet sich dasselbe Acetoxylchlorid; dabei entstehen aber auch zugleich andere Producte; aus 2 Aeq. Perchlorkohlensäureäther bilden sich gleichzeitig 2 Aeq. Kohlensäure und 2 Aeq. Kohlensesquichlorür. Aus dem Perchloroxaläther entsteht zugleich 1 Aeq. Chlorkohlensäure und 1 Aeq. Kohlenoxyd; und aus dem Perchlorameisenäther zugleich 2 Aeq. Chlorkohlensäure.

Das Trichloracetoxylchlorid ist ein klares farbloses an der Luft rauchendes Liquidum von unerträglichem stechenden Geruch. Auf die Zunge gebracht, erzeugt es zuerst ein Gefühl von Trockenheit, hernach von Verbrennung und hinterlässt einen weissen Fleck. Es ist ohne Einwirkung auf trockenes Lackmuspapier, feuchtes wird davon augenblicklich geröthet. Es besitzt ein specifisches Gewicht von 1,603 bei 18°C., und siedet bei 118°C. Seine Dampfdichte beträgt nach Malaguti 6,320. Der Annahme zufolge, dass es eine dem Trichloracetylchlorid analoge Constitution und Condensation seiner Elemente besitzt, mit anderen Worten, dass es Trichloracetylchlorid ist, worin 2 Aeq. Chlor ge-

gen 2 Aeq. Sauerstoff (1 Vol. des ersteren gegen 1/2 Vol. des letzteren) ausgetauscht sind, müsste sein Gas 6,280 wiegen.

Wasser und Alkohol zersetzen es, unter Austausch von 1 Aeq. Chlor gegen 1 Aeq. Sauerstoff, ersteres in Salzsäure und Trichloracetoxylsäure, letzteres, unter starker Erwärmung wenn die Quantität des Alkohols gering ist, in Salzsäure und trichloracetoxylsaures Aethyloxyd. Eine gleiche Zersetzung bewirkt wässerige Kalilauge. Ueber sein Verhalten gegen Ammoniak und Phosphorwasserstoff s. Trichloracetoxylamid und Trichloracetoxylphosphid.

Das Trichloracetoxylchlorid kann seiner atomistischen Zusammensetzung gemäss als Aldehyd betrachtet werden, worin 4 Aeq. Wasserstoff durch 4 Aeq. Chlor vertreten sind, und dies hat die Veranlassung zu dem Namen Chloraldehyd (*Aldehyd chloré*) gegeben, welcher ihm von Malaguti beigelegt ist. Diese Ansicht entbehrt übrigens jeder weiteren Begründung, und muss schon deshalb als unhaltbar verworfen werden, weil das sogenannte Chloraldehyd eine wasserfreie Verbindung, das Aldehyd ein Hydrat oder ein Hydrür ist, dessen letztes Wasserstoffäquivalent nicht durch Chlor vertreten werden kann.

Trichloracetoxylphosphid, Trichloracetylbioxyphosphid, Trichloracetylphosphür, Chloracetyphid. Eine dem Amid analoge Phosphorverbindung, von Cloez[1]) 1846 entdeckt. Ihre Zusammensetzung ist $(C_2 Cl_3) C_2 O_2, H_2 P$ oder $(C_2 Cl_3) \left\{ \begin{matrix} C_2 O_2 \\ H \\ H \end{matrix} \right\} P$. Sie entsteht analog dem Trichloracetoxylchlorid bei Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Trichloracetoxylchlorid.

Man stellt diese Verbindung dar, indem man Phosphorwasserstoffgas in Trichloracetoxylchlorid, oder in dem sogenannten Perchlorameisenäther leitet; ausser dem Trichloracetoxylphosphid, welches sich abscheidet, bildet sich aus dem erstgenannten Körper noch Salzsäure, aus dem Perchlorameisenäther Chlorkohlensäure, welche frei wird.

Das Chloracetoxylphosphid bildet kleine farblose Krystallschuppen von schwach knoblauchartigem Geruch und bitterem Geschmack; es ist unlöslich in Wasser, und auch in Holzgeist, Alkohol und Aether nur wenig löslich. Beim Erhitzen an der Luft bleibt ein kohliger, Phosphorsäure haltiger Rückstand. Uebrigens sind seine Eigenschaften nicht weiter untersucht.

Trichloracetoxylsäure, Trichloracetylsäure, Chloracetylsäure, Chloressigsäure, Chloroxalsäure, Chlorkohlenoxalsäure, *Acide chloracétique*, *Acide chloroxalique*, Oxalaci-Chlorid (Berzelius). Dieses Product der vollendeten Einwirkung von Chlor auf Essigsäure ist 1838 von Dumas[2]) entdeckt. Seine Formel ist $HO (C_2 Cl_3) C_2 O_2, O$. Es ist Acetoxylsäure (Essigsäure), in welcher alle 3 Aeq. Wasserstoff des Radicals durch Chlor ersetzt sind, oder in dem Radical ist an die Stelle

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XVII, p. 309.

[2]) Annal. de chim. et phys. [2.] T. LXXIII, p. 75. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXII, S. 101. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVII, S. 202.

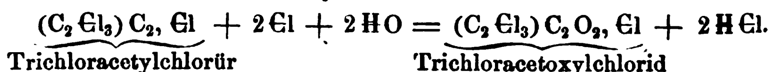
des Methyls (C_2H_3) Trichlormethyl (C_2Cl_3) getreten. Die Säure ist nach Dumas von Kolbe[1]), von Melsens[2]) und von Malaguti[3]) untersucht.

Die Chloressigsäure bildet sich direct bei Einwirkung von Chlor auf Essigsäurehydrat in starkem Sonnenlicht, sie tritt häufig als Zersetzungsproduct vieler Körper auf, die Trichloracetoxyl enthalten, oder bei deren Zersetzung sich leicht Trichloracetoxyl bildet. So wird diese Säure in grösster Menge und am leichtesten erhalten aus dem Trichloracetoxylchlorid bei Einwirkung von Wasser oder wässerigen Alkalien, indem dabei das ausserhalb des Radicals stehende Chlor gegen Sauerstoff ausgetauscht wird. Dieselbe Zersetzung erleiden Perchloressigäther und Perchlorameisenäther, letzterer unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure. Das Trichloracetoxylamid giebt bei der Einwirkung von Kali oder Ammoniak Trichloressigsäure.

Wie das Aldehyd durch Oxydation in Acetylsäure übergeht, so verwandelt sich auch der Trichloracetoxylwasserstoff (Chloral) bei Einwirkung von Salpetersäure in Trichloressigsäure.

Wird wasserfreies Trichloracetyloxyd der Einwirkung von feuchtem Chlorgas im Sonnenlichte ausgesetzt, so bildet sich neben Trichloracetyloxybichlorid Kohlensesquichlorid und Salzsäure eine reichliche Menge Trichloressigsäure. Der Bildung derselben geht hier wahrscheinlich die von Trichloracetyloxybichlorid voraus, welches, wie bei seinem Entstehen aus Acetyloxybichlorid, sich zum Theil in Kohlensesquichlorid und Trichloracetoxylchlorid verwandelt, wovon letzteres in Berührung mit Wasser zerfällt und Trichloracetoxylsäure bildet. Es ist höchst wahrscheinlich, dass zugleich, indem das Chlor im Sonnenlichte Sauerstoff aus dem Wasser abscheidet, durch denselben ein Theil des Trichloracetyloxyds direct zu Trichloressigsäure oxydirt wird.

Endlich bildet sich die Chloressigsäure aus dem sogenannten Kohlenchlorür [C_nCl_n, welches wohl als Trichloracetylchlorür (C_2Cl_3) C_2Cl zu betrachten ist], wenn man dasselbe unter einer Wasserschicht der Einwirkung des Chlors im Sonnenlichte aussetzt; diese Verbindung geht hierbei vielleicht durch Einwirkung von Chlor und Wasser zuerst in Salzsäure und Trichloracetoxylchlorid über:



$$\underbrace{(C_2Cl_3)\,C_2,\,Cl}_{\text{Trichloracetylchlorür}} + 2\,Cl + 2\,HO = \underbrace{(C_2Cl_3)\,C_2O_2,\,Cl}_{\text{Trichloracetoxylchlorid}} + 2\,HCl.$$

Aus dem letzteren bildet sich dann bei weiterer Zersetzung Trichloressigsäure. Doch bildet sich hierbei zugleich viel Kohlensesquichlorid, so dass man auf diesem Wege nur wenig Chloressigsäure erhält (Kolbe).

Das Essigsäurehydrat wird von Chlor im Tageslichte nur langsam zersetzt, und es entsteht hierbei die Chloracetoxylsäure von Leblanc. Unter Einwirkung von lebhaftem Sonnenlichte wird die Säure durch Chlor rasch weiter zersetzt, es bildet sich dann neben Trichloracetoxylsäure und Salzsäure noch Chlorkohlensäure, Kohlensäure und Oxalsäure.

Zur Darstellung der Trichloracetoxylsäure setzt man reines Essigsäurehydrat der Einwirkung von trockenem Chlorgase im Sonnenlichte

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LIV, S. 182. — [2]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. X, p. 233. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVI, S. 27. — [3]) Compt. rend. de l'acad. T. XIX, p. 578. — Annal. de chim. et phys. [3.] T. XVI, p. 10.

aus, indem man die Essigsäure (0,8 bis 0,9 Grm. der letzteren auf 1 Liter Chlor) in 5 bis 6 Liter fassende und mit einem Glasstöpsel verschliessbare Flaschen bringt und verschlossen in die Sonne stellt. Nach 24 Stunden finden sich die Wände der Gefässe mit rhomboëdrischen Blättern und Krystallvegetationen bedeckt, während auf dem Boden eine mehr oder minder beträchtliche Quantität einer schweren Flüssigkeit sich befindet. Beim Oeffnen der Flaschen entweicht, neben einem reizenden erstickenden Dampfe, Kohlensäure und salzsaures Gas. Man lässt die Flaschen einige Stunden lang offen stehen und erhält durch Ausspülen mit wenig Wasser eine concentrirte Auflösung von Chloressigsäure, welche freie Salzsäure, Oxalsäure und Essigsäure enthält. Diese Auflösung lässt man im leeren Raume, neben Schalen mit trockenem Kalihydrat und concentrirter Schwefelsäure verdampfen, wo zuerst Oxalsäure, später Chloracetoxylsäure krystallisirt. Wenn die Flüssigkeit nicht mehr krystallisiren will, destillirt man sie mit wasserfreier Phosphorsäure, welche etwas Wasser aufnimmt und die Oxalsäure zersetzt. Die flüchtigere Essigsäure geht zuerst über, zuletzt kommt Trichloressigsäure, die man krystallisiren lässt, worauf zur Entfernung aller anhängenden Essigsäure die Krystalle, zwischen Fliesspapier eingewickelt, 24 Stunden ins Vacuum gelegt werden. Die Essigsäure wird von dem Papier eingesogen und die Krystalle sind reine Trichloracetoxylsäure.

Reichlicher wird die Säure durch Oxydation des Trichloracetoxylhydrürs, des Chlorals erhalten; das feste pulverige Chloral wird mit rauchender Salpetersäure übergossen, und nachdem die Anfangs sehr lebhafte Reaction weniger heftig geworden ist, wird das Gemenge gekocht; es löst sich unter Entwickelung von salpetriger Säure. Die Flüssigkeit hinterlässt nach dem Verdampfen im Vacuum über Schwefelsäure und Kalkhydrat Krystalle von Trichloracetoxylsäure, denen jedoch kleine Mengen von unzersetztem Chloral so hartnäckig anhängen, dass es kaum gelingt, auf diesem Wege eine ganz reine Chloressigsäure darzustellen.

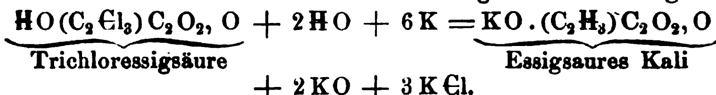
Um das Trichloracetylchlorid in die Säure zu verwandeln, löst man das Chlorid in Wasser, und verdunstet die salzsäurehaltende Lösung im Vacuum über Kalihydrat und Schwefelsäure, wobei die Trichloressigsäure krystallisirt.

Die Trichloressigsäure bildet farblose, rhomboëdrische Blätter und Nadeln, von schwachem Geruch und ätzendem Geschmack, sehr zerfliesslich an feuchter Luft; sie färbt die Zunge weiss, zerstört die Oberhaut und wirkt blasenziehend. Der Dampf der erhitzten Säure ist sehr reizend und erstickend und fällt den Athmungsorganen höchst beschwerlich; die Auflösung röthet die blauen Pflanzenfarben und besitzt keine bleichenden Eigenschaften. Die Krystalle sind leicht in Wasser löslich, und zerfliessen selbst an der Luft; sie schmelzen bei 45° bis 46° C., und werden erst bei 42° bis 43° C. wieder fest; ihr Siedepunkt ist bei 195° bis 200° C., ihr specif. Gewicht im geschmolzenen Zustande (bei 46° C.) ist 1,617; das specif. Gewicht des Dampfes = 5,8.

Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure destillirt ein Theil der Säure unverändert über; ein Theil derselben zerfällt aber in Salzsäure, Kohlensäure und Kohlenoxyd. Beim Erwärmen mit wässerigem Alkali findet eine lebhafte Reaction statt, so dass die Masse sich bis zum Sieden erhitzt; es bildet sich hier kohlensaures Alkali und For-

mylchlorid; das letztere zerfällt aber durch die Einwirkung des überschüssigen Alkalis weiter in ameisensaures Alkali und Metallchlorid. Bei Einwirkung von Ammoniak bildet sich hauptsächlich Chloroform und kohlensaures Alkali (*Dumas*).

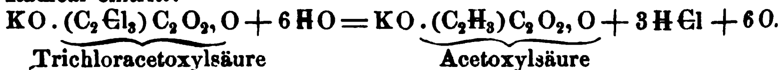
Bringt man Kaliumamalgam (150 Thle. Quecksilber auf 1 Thl. Kalium) mit einer wässerigen Lösung von Chloressigsäure oder von einem chloressigsaurem Salze zusammen, so erwärmt sich die Flüssigkeit und nimmt alkalische Reaction an, ohne dass sich hierbei Wasserstoff bildet oder ein anderes Gas auftritt. Die Lösung enthält nun essigsaures Salz und Chlorkalium. Die Zersetzung hierbei ist folgende:



$$\underbrace{HO(C_2Cl_3)C_2O_2, O}_{\text{Trichloressigsäure}} + 2HO + 6K = \underbrace{KO.(C_2H_3)C_2O_2, O}_{\text{Essigsaures Kali}} + 2KO + 3KCl.$$

Zur Zersetzung der Säure sind also 6 Aeq. Kalium erforderlich. Wendet man weniger als die erforderliche Menge an, so bilden sich andere chlorhaltende Säuren, wahrscheinlich Bichloracetoxylsäure oder Chloracetoxylsäure.

Wie durch Kalium wird die Essigsäure durch Elektrolyse aus der Trichloressigsäure regenerirt mittelst des am negativen Pol sich abscheidenden Wasserstoffs, wenn man den Strom einer zweipaarigen *Bunsen*'schen Kette durch zwei amalgamirte Zinkplatten in eine Auflösung des Kalisalzes eintreten lässt. Eine Gasentwickelung ist dabei nicht bemerkbar, da einerseits der Sauerstoff sich mit dem Zink zu Zinkoxyd verbindet, welches in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, andererseits der Wasserstoff zur Hälfte sich mit dem Chlor des Paarlings des Trichloracetoxyls zu Salzsäure vereinigt, zur anderen Hälfte statt seiner in das Radical eintritt:



$$KO.\underbrace{(C_2Cl_3)C_2O_2, O}_{\text{Trichloracetoxylsäure}} + 6HO = KO.\underbrace{(C_2H_3)C_2O_2, O}_{\text{Acetoxylsäure}} + 3HCl + 6O.$$

Freie Trichloracetoxylsäure löst ferner metallisches Zink ohne Gasentwickelung und unter gleichzeitiger Bildung von Chlorzink auf. Es bleibt zu untersuchen, ob hierbei, wie zu vermuthen ist, bichloracetoxylsaures Zinkoxyd entsteht.

Bei Einwirkung von Zink mit Schwefelsäure, von Antimonkalium oder von Kalium allein auf Trichloressigsäure entwickelt sich Wasserstoff, wie es scheint ohne Umwandlung der Säure (*Melsens*).

Trichloracetoxylsaure Salze, chloracetylsaure Salze, chloressigsaure Salze. Die Chloracetylsäure verbindet sich mit Basen, indem ihr Hydratwasser durch 1 Aeq. der Base ersetzt wird; alle Salze dieser Säure sind löslich und besitzen in ihrem äusseren Verhalten grosse Aehnlichkeit mit den essigsauren Salzen; ähnlich wie diese bei überschüssigen Alkalien zerlegt werden und sich bräunen, so zersetzen sich die chloracetylsauren Salze, und noch mit grösserer Leichtigkeit. Die Säure vereinigt sich mit Ammoniak, mit Aethyl- und Methyloxyd. Durch Erhitzen werden die trichloracetoxylsauren Salze zerlegt, die meisten unter schwacher Verpuffung; dabei bildet sich Chlormetall, Chlorkohlensäure und Kohlenoxyd.

Trichloracetoxylsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O.(C_2Cl_3)C_2O_2, O$. Man erhält diese Verbindung leicht, wenn man ein Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure mit Chloracetoxylsäure oder einem chloracetoxylsau-

ren Salz destillirt und das Destillat mit Wasser versetzt, wobei sich die Verbindung abscheidet. Der Aether wird in grösster Menge aus dem Trichloracetoxylchlorid erhalten, wenn man es tropfenweise in Alkohol eingiesst. Es verwandelt sich dabei vollständig in Salzsäure und trichloracetoxylsaures Aethyloxyd, welches durch Zusatz von Wasser abgeschieden und, nachdem es gewaschen ist, zuletzt über Chlorcalcium getrocknet werden kann. — Gleich dem Trichloracetoxylchlorid verhalten sich alle bis jetzt untersuchten zusammengesetzten Perchloräther, indem sie mit Alkohol in Berührung, die meisten schon bei gewöhnlicher Temperatur, einige erst beim Erwärmen, ausser anderen Producten jenen Aether erzeugen. Den Perchloressigäther ausgenommen, welcher sich geradeauf in Salzsäure und trichloracetoxylsaures Aethyloxyd verwandelt, ist es immer nur das den gechlorten Aetherarten gemeinschaftliche Glied von der empirischen Formel $C_4 Cl_5 O$, woraus die Trichloracetoxylsäure gebildet wird, nachdem es sich in Folge des durch die Einwirkung des Alkohols gestörten chemischen Gleichgewichts zuvor vielleicht in Trichloracetyloxybichlorid $(C_2 Cl_3) C_2 \left\{ \begin{matrix} O \\ Cl_2 \end{matrix} \right\}$ umgesetzt hat, welches sogleich im *statu nascenti* die beiden letzten Aequivalente Chlor unter Salzsäurebildung gegen Sauerstoff vertauscht.

Der chloressigsaure Aether ist ein farbloses, nach Pfeffermünze riechendes Oel von 1,367 specif. Gewicht, er siedet constant bei 164° C. und hat eine Dampfdichte = 6,64 (Leblanc).

Bei längerer Einwirkung von Chlor bilden sich dieselben Umwandlungsproducte, wie aus essigsaurem Aethyloxyd (s. d. Art.).

Durch wässeriges Kali oder Natron wird der Aether zerlegt, es bildet sich Alkohol und ein Alkali-Salz; mit Ammoniak befeuchtet bildet sich Trichloracetoxylamid (s. d. Art.).

Das trichloracetoxylsaure Aethyloxyd ist isomer mit einem Oel, $C_8 H_5 Cl_3 O_4$, welches bei Einwirkung von Chlor auf essigsaures Aethyloxyd entsteht, und welches wahrscheinlich eine Verbindung ist von Acetyloxybichlorid mit Chloracetoxylsäure $(C_2 H_3) C_2 \left\{ \begin{matrix} O \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} + (C_2 \left\{ \begin{matrix} Cl \\ H_2 \end{matrix} \right\} C_2 O_2, O$ (s. bei essigsaurem Aethyloxyd).

Trichloracetoxylsaures Ammoniumoxyd: $NH_4 O . (C_2 Cl_3) C_2 O_2, O + 4 HO$. Dieses Salz bildet sich bei der Neutralisation der Säure mit Ammoniak, oder beim Behandeln des Trichloracetoxylamids mit demselben Alkali. Es krystallisirt beim Abdampfen der wässerigen Lösung an der Luft oder im luftleeren Raume.

Ausser diesem Krystallwasser haltenden Salz existirt noch ein wasserfreies Salz, $NH_4 O . (C_2 Cl_3) C_2 O_2, O$, welches, nach Malaguti, durch Erhitzen des ersteren Salzes auf 160° C. erhalten wird. Dabei fängt es schon bei 80° C. an zu schmelzen, und kommt zwischen 110° und 115° C. ins Sieden, wobei sich Dämpfe von Formylchlorid und kohlensaurem Ammoniak in desto reichlicherem Maasse erzeugen, je höher allmälig die Temperatur steigt; wenn die Temperatur 160° C. erreicht hat, wird der Rückstand in der Retorte wieder fest. Er bildet alsdann gelbliche talkartige Schuppen, welche kein Krystallwasser mehr enthalten, in Wasser leicht löslich, aber geschmacklos (?) sind. Ueber 160° C. hinaus erhitzt, zerfallen sie in Chlorammonium, Chlorkohlenoxyd und Kohlenoxydgas.

Das chloressigsaure Ammoniak wird auch bei der Einwirkung

von Ammoniak auf Trichloracetoxylamid erhalten, beim Erwärmen mit überschüssigem Ammoniak zerfällt aber sogleich das Salz in Formylchlorid und kohlensaures Ammoniak.

Durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf trichloracetylsaures Ammoniak verwandelt es sich analog dem essigsauren Salze in eine bei 81° C. siedende ölartige Flüssigkeit von 1,444 specifischem Gewicht, deren Zusammensetzung sich durch die empirische Formel $C_4 Gl_3 N$ ausdrücken lässt. Dumas, Malaguti und Leblanc, welche jene Zersetzung beobachteten, haben diesen Körper Chloracetonitril genannt, und betrachten ihn als eine dem Acetonitril ($C_4 H_3 N$) correspondirende Verbindung. Wie letzteres durch Behandlung mit Kalilauge in Acetoxylsäure und Ammoniak übergeht, so liefert das Chloracetonitril (Trichloracetonitril) damit Ammoniak und Trichloracetoxylsäure. Diese Beobachtungen, in Verbindung mit der Thatsache, dass das Acetonitril mit dem Cyanmethyl identisch ist, geben der Vermuthung grosse Wahrscheinlichkeit, dass das Chloracetonitril die Cyanverbindung des Trichlormethyls $= (C_2 Gl_3) Gy$ sei. Es scheint demnach, als ob auch in nicht gepaarten organischen Radicalen Substitutionen des Wasserstoffs gegen Chlor ohne Aenderung in der Gruppirung der Atome vor sich gehen können.

Trichloracetoxylsaures Kali, $KO . (C_2 Gl_3) C_2 O_2, O + HO$. Durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kali und freiwilliges Abdampfen erhält man das Salz in seidenartigen feinen Krystallen, welche in trockener Luft unveränderlich sind, in feuchter aber zerfliessen. Das Salz zersetzt sich beim Erhitzen mit einer schwachen Explosion; mit einem Ueberschuss von Kalilauge gekocht, erhält man, indem der grösste Theil des Formylchlorids zersetzt wird, Chlorkalium, ameisensaures und kohlensaures Kali.

Trichloracetoxylsaures Methyloxyd: $C_2 H_3 O . (C_2 Gl_3) C_2 O_2, O$. Dieser Aether bildet sich unter den nämlichen Verhältnissen, wie das trichloracetylsaure Aethyloxyd, sowohl durch Behandlung der Trichloracetylsäure mit Methyloxydhydrat und Schwefelsäure, als auch aus dem Trichloracetoxylchlorid und den zusammengesetzten gechlorten Aetherarten in Berührung mit Holzgeist. Das Product ist ein farbloses, angenehm nach Münze riechendes Oel, welches schwerer als Wasser ist. Es ist isomer mit dem von Laurent[1]) durch Einwirkung von Chlor auf essigsaures Methyloxyd erhaltenen Substitutionsproducte, worin 3 Aeq. Wasserstoff gegen 3 Aeq. Chlor ausgetauscht sind, aber nicht damit identisch. Denn während das trichloressigsaure Methyloxyd, mit Alkalien behandelt, sich in Methyloxydhydrat und trichloressigsaures Kali (und dessen Zersetzungsproducte) verwandelt, entsteht aus der von Laurent entdeckten Verbindung ausser Chlorkalium ein Körper von der Zusammensetzung $C_2 H Gl$. Diese Abweichung ist ohne Zweifel durch eine Verschiedenheit in der Gruppirung der Atome veranlasst und leicht zu erklären, da, wie man annehmen darf, bei Einwirkung des Chlors auf essigsaures Methyloxyd der Substitutionsprocess sich entweder bloss auf die drei Wasserstoffäquivalente des Methyloxyds, oder nur auf zwei derselben und zugleich auf ein Wasserstoffäquivalent der Essigsäure, jedenfalls aber nicht ausschliesslich auf den Wasserstoff der Essigsäure erstreckt. Die rationelle Zusammensetzung dieser

[1]) Annal. de chim. et de phys. T. LXIII, p. 382.

Verbindung dürfte in der Formel $C_2 \left\{ \begin{matrix} H \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} O . \left(C_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix} \right\} \right) C_2 O_2, O$ den wahrscheinlichsten Ausdruck finden.

Durch Einwirkung von Chlor auf trichloracetylsaures Methyloxyd im directen Sonnenlichte wird demselben aller Wasserstoff entzogen. Das daraus hervorgehende Substitutionsproduct: $C_2 Cl_3 O . (C_2 Cl_3) C_2 O_3$ ist identisch mit demjenigen, welches direct aus essigsaurem Methyloxyd auf dieselbe Weise erhalten wird (s. essigsaures Methyloxyd, Verwandlung durch Chlor).

Trichloracetoxylsaures Silberoxyd, $AgO.(C_2 Cl_3) C_2 O_2, O$. Durch Auflösen von Silberoxyd in der concentrirten wässerigen Säure und Abdampfen im luftleeren Raume, bei Abschluss des Lichts, erhält man glänzende Blätter oder krystallinische Körner dieses Salzes. Das Salz ist wenig in Wasser löslich; es zersetzt sich am Lichte, auf einem Blatt Papier erwärmt, verpufft es heftig, wobei Vegetationen von reinem Chlorsilber zurückbleiben; mit Alkohol befeuchtet, brennt es nach dem Entzünden ruhig ab, und hinterlässt reines Chlorsilber.

Die Verbindungen der Trichloracetoxylsäure mit Kalk oder Baryt sind neutrale in Wasser leicht lösliche Salze.

Trichloracetoxylwasserstoff, Chloral, *Chlorure de Chloréthise*, Trichloracetyloxydhydrat. Ein Zersetzungsproduct des reinen Alkohols durch Chlor; welches von Liebig[1]) 1832 entdeckt ward, und dessen Namen Chlor-al aus den beiden Worten Chlor und Alkohol gebildet ist. Nach Liebig ist das Chloral auch von Dumas[2]) untersucht, der seine Zusammensetzung feststellte, und endlich hat Städeler[3]) gezeigt, dass es sich auch aus Stärkemehl und Zucker durch Einwirkung von Chlor darstellen lasse.

Die empirische Zusammensetzung des Chlorals giebt die Formel $C_4 H Cl_3 O_2$; hiernach ist es die dem Aldehyd entsprechende Wasserstoffverbindung des Trichloracetoxyls $(C_2 Cl_3) C_2 O_2, H)$ oder das Oxydhydrat des Trichloracetyls $HO . (C_2 Cl_3) C_2, O$. Berzelius betrachtet es als eine Verbindung von Formylchlorür $C_2 H . Cl$ mit Chlorkohlensäure, $C_4 H Cl_3 O_2 = (C_2 H Cl) + 2 C \left\{ \begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix} \right.$.

Das Chloral entsteht hauptsächlich als das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf absoluten Alkohol; bei Gegenwart von Wasser bildet sich aber kein Chloral, sondern je nach der Verdünnung des Alkohols bilden sich dann verschiedene Körper, der sogenannte schwere Salzäther, Aldehyd, Acetal oder Essigsäure und Essigäther. Wiederholte Versuche, Aldehyd durch Einwirkung von Chlor direct in Chloral zu verwandeln, haben keine befriedigenden Resultate gegeben, indem Chloral, was sich zuerst unzweifelhaft gebildet hatte, sich schnell in andere Verbindungen umsetzte, so dass Gemenge verschiedener chlorhaltender Körper erhalten wurden.

Auch bei der Behandlung von Aethyloxyd mit Chlor verwandelt sich ein Theil des zuerst gebildeten Aldehyds in Chloral (Malaguti).

Zur Darstellung von Chloral wird trockenes Chlorgas in reinen

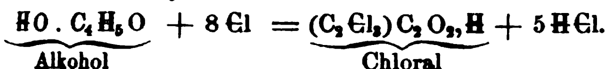
---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. I, S. 189. — Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XXIV, S. 252. — [2]) Annal. de chim. et phys. [2.] T. LVI, p. 123. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 101.

und vollkommen wasserfreien Alkohol geleitet, zuletzt unter Erwä mung desselben, so lange sich noch Aethylchlorid und Salzsäure bi det. Man bringt den Alkohol in eine tubulirte Retorte, in deren au rechtstehenden Hals ein inwendig bis zum Bauch der Retorte reichend Glasrohr eingesetzt ist, welches möglichst lang ist, damit sich in demselb Alkohol und andere Producte verdichten und in die Retorte zurüc fliessen können; das Ende des Rohres führt die reichlich auftretend Salzsäuredämpfe und das überschüssige Chlor ins Freie oder in e Kamin. In den Tubulus der Retorte wird das Chlor geleitet. Sta der Retorte kann man zweckmässig eine Glasröhre von der For anwenden, deren längerer mittlerer 2 bis 3 Fuss lang Theil weiter ist, und schwach aufwärts gerichtet steh er enthält den Alkohol; das Chlor tritt hier von unt ein, und geht langsam aufwärts steigend so durch ein lange aber nicht hohe Säule von Alkohol. Mit Vortheil liesse sic auch wohl ein grösserer, nach Art der Liebig'schen Kaliapparate co struirter Kugelapparat anwenden.

Das Chlor wird am zweckmässigsten aus einem Gemisch vo Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure entwickelt, weil hier die En wickelung langsam und gleichmässig ist; es geht zuerst durch ein Waschflasche und dann durch Schwefelsäure oder über Chlorcalcium, u vollständig ausgetrocknet zu werden, und tritt in einem gleichmässige Strom in den Alkohol ein. Das Absorptionsgefäss wird anfangs durc Wasser abgekühlt; sobald die Einwirkung nachlässt und sich in Folg der Reaction die Flüssigkeit nicht mehr erwärmt, muss sie dagege von aussen erhitzt werden, um die Einwirkung des Chlors zu befördern Die Operation ist vollendet, wenn das Chlor durch die siedende Flüs sigkeit hindurchgeht, ohne noch absorbirt zu werden. Um den Alko hol vollkommen zu zersetzen, muss man das Chlor lange Zeit durc denselben leiten; um 200 bis 250 Grm. absoluten Alkohol zu zersetzen muss man wenigstens 12 bis 15 Stunden einen lebhaften und gleich mässigen Strom von Chlorgas einleiten; man verbraucht an 1200 Lite Chlorgas, und es entwickeln sich über 1500 Liter Salzsäuregas.

Der Alkohol ist während der Operation dickflüssiger geworden nach vollendeter Einwirkung erstarrt der Rückstand meistens zu eine weissen krystallinischen Masse von rohem Chloralhydrat, welches ma vorsichtig schmilzt, und dann in ein verschliessbares Gefäss zu den zwei- bis dreifachen Volumen von Schwefelsäurehydrat bringt, mit wel chem es durch Schütteln gemischt wird. Beim gelinden Erwärmen de Mischung scheidet sich unreines Chloral als eine leichtere farblose Flüs sigkeit ab, welche abgenommen und dann für sich einige Zeit bis zum Sieden erhitzt wird, um freie Salzsäure, unveränderten Alkohol oder andere flüchtige Substanzen zu verjagen. Der Rückstand wird dann, um ihn vollkommen wasserfrei zu erhalten, nochmals mit einem gleichen Volumen Schwefelsäurehydrat gemischt und destillirt. Das Destillat ist Chloral, welches noch etwas Salzsäure enthält, es wird deshalb über fein gepulverten gebrannten Kalk rectificirt, wobei die Destillation sogleich unterbrochen werden muss, sobald der Kalk in der Retorte nicht mehr mit Flüssigkeit bedeckt ist. Das Destillat ist das reine Chloral (Liebig). Seine Bildung aus Alkohol lässt sich durch folgendes Schema veranschaulichen:



$$\underbrace{HO\,.\,C_4H_5O}_{\text{Alkohol}} + 8\,Cl = \underbrace{(C_2Cl_3)C_2O_2,H}_{\text{Chloral}} + 5\,HCl.$$

Ausser den genannten Producten bilden sich noch andere, namentlich entsteht durch Einwirkung der Salzsäure auf Alkohol etwas Aethylchlorür und Wasser, und dadurch weitere zum Theil secundäre Zersetzungsproducte.

Städeler erhält das Chloral aus Stärkmehl, indem er 1 Gewichtstheil desselben in einem geräumigen Kolben mit 7 Thln. käuflicher Salzsäure mengt und dann ein gleiches Volumen Wasser hinzusetzt und erwärmt, bis die Masse flüssig geworden ist; der erkalteten Flüssigkeit werden dann 3 Thle. Braunstein zugesetzt, und falls die Säure schweflige Säure enthielt, noch etwas Chlornatrium, um die gebildete Schwefelsäure zu binden. Beim gelinden Erwärmen des Gemenges findet eine starke Wärmeentwickelung und Aufblähen desselben statt; die Masse wird nun destillirt, so lange das Destillat sich auf Zusatz ziemlich starker Kalilauge trübt. Dem Rückstand in der Retorte wird wiederholt Salzsäure in kleinen Antheilen zugesetzt, und von Neuem destillirt, so lange das Destillat noch nach Chloral riecht und darauf reagirt.

Das Destillat ist eine verdünnte wässerige Lösung von Chloral, welches verschiedene ölartige Körper beigemengt enthält; man scheidet die im Anfang übergehenden schweren Oeltropfen sorgfältig ab, sättigt die wässerige Flüssigkeit mit Kochsalz und rectificirt. Das wässerige Destillat enthält ein gelbes Oel von scharfem Geruch beigemengt, es wird davon getrennt und wiederholt mit Kochsalz gemengt destillirt. Um das Oel leichter zu entfernen, ist es zweckmässig, der wässerigen Flüssigkeit vor der Destillation jedes Mal einen Ueberschuss von Kreidepulver zuzusetzen, wodurch das Oel beim Kochen zersetzt werden soll, während das Chloral keine Aenderung dadurch erleidet. Man erhält zuletzt eine ziemlich concentrirte wässerige Lösung von Chloral, welche mit Chlorcalcium gesättigt und im Oelbade bei 120° C. destillirt wird; hierbei geht zuerst reines farbloses, später unreines braungefärbtes Chloralhydrat über, letzteres durch gleichzeitig übergehende Oeltropfen verunreinigt. Das Destillat wird mit dem vierfachen Volumen Schwefelsäurehydrat gemengt und gelinde erwärmt; das wasserfreie Chloral scheidet sich dabei als farblose leichte Flüssigkeit ab, während das Oel unter Entwickelung von Salzsäure zersetzt wird, wobei die Schwefelsäure sich zugleich schwärzt. Das abgenommene Chloral wird durch Erhitzen für sich und durch Rectification über Kalk, wie oben angegeben, von aller Salzsäure befreit und so rein erhalten.

Statt Stärkmehl kann ein gleiches Gewicht von Rohrzucker oder Traubenzucker genommen werden, wobei sich die gleichen Producte bilden.

Das Chloral ist ein dünnflüssiges ölartiges farbloses Liquidum, es schmeckt anfangs schwach fettartig, später ätzend; es riecht eigenthümlich durchdringend, und reizt die Augen stark zum Thränen; es fühlt sich schwach fettartig an, und macht auf Papier einen bald verschwindenden Oelfleck. Es wirkt stark ätzend auf die Haut, besonders der kochende Dampf desselben. Das Chloral hat bei 18° C. ein specif. Gewicht von 1,502; bei 0° C. = 1,518; bei 22° C. = 1,4903. Es siedet bei 94° C. (bei 98°,6 C. bei 760 Millim. Kopp) und destillirt unverändert über; die Dichtigkeit des Dampfes beträgt 5,13. Das Chloral löst sich

leicht und ohne Veränderung in Wasser, es mischt sich auch mit A
hol und mit Aether; es löst besonders in der Wärme Schwefel, I
phor, Brom und Jod leicht auf, ohne dadurch zersetzt zu werden;
jodhaltende Lösung ist purpurfarben.

Das Chloral verbindet sich mit Wasser direct zu krystallisirb Chloralhydrat $(C_2 Gl_3) C_2 O_2, H + 2 HO$. Die Leichtigkeit, mit cher Chloral sich mit Wasser verbindet, macht, dass wenn man e Tropfen desselben in ein Gefäss mit feuchter Luft bringt, die Ge wände sich mit schneeartigen sternförmigen Krystallisationen bede Wird Chloral mit wenig Wasser zusammengebracht, so löst es sicl fangs unter schwacher Wärmeentwickelung darin; die Flüssigkei starrt jedoch nach einigen Augenblicken zu einer farblosen durchs nenden nadelförmig krystallinischen Masse, welche sich im überse sigen Wasser leicht löst; beim Verdunsten der concentrirten Lö über Schwefelsäure im Vacuum erhält man das Hydrat in grossen rl boidalen Krystallen. Etwas Chloralhydrat bildet sich auch schon bei Behandlung von absolutem Alkohol mit Chlor, indem in Folge der wirkung der entstandenen Salzsäure auf unzersetzten Alkohol sich n Aethylchlorür auch Wasser bildet. Die wässerige Lösung des Chl hydrats hat den Geruch und Geschmack des Chlorals, sie zeigt gegen Pflanzenfarben durchaus indifferent; sie erleidet durch Ko mit Silberoxyd oder Quecksilberoxyd keine Veränderung; con trirte Schwefelsäure entzieht ihr alles Wasser, und scheidet wasserfi Chloral ab.

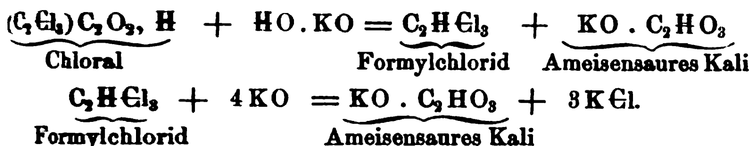
Das Chloral ist sehr geneigt, analog dem Aldehyd, unter vers denen Umständen eine isomere Modification zu bilden, das sogena unlösliche Chloral (s. unten). Berührung mit concentrirter Schw säure, und auch Gegenwart von Wasser scheint die Umwandlung Chlorals in die unlösliche Modification zu befördern. Das Chl lässt sich über concentrirte Schwefelsäure zum Theil unverändert destilliren, auch bei der Destillation von Chloralhydrat mit Vitri geht ein Theil des Chlorals unverändert über, ein Theil wird aber setzt und es bildet sich unter Entwickelung von Salzsäure ein setzungsproduct, das Chloralid (s. unten). Rauchende Salpetersäure, wie ein Gemenge von chlorsaurem Kali mit Salzsäure verwandeln Chloral, indem es 2 Aeq. Sauerstoff aufnimmt, in Trichloressigsäure

Durch Erhitzen mit Kalium wird das Chloral unter Entwickel von Wasserstoff zersetzt, wobei sich ein harzähnlicher Körper bil der Kali und Chlorkalium enthält.

Ueber wasserfreie Metalloxyde, Baryt, Strontian, Kalk, Kup oxyd auch Quecksilberoxyd und Braunstein, kann das wasserfreie Chl ohne Veränderung destillirt werden, so lange die Metalloxyde von Flüssigkeit ganz bedeckt sind. Wird dagegen bei seiner Destilla über Kalk, Baryt oder Strontian ein Theil des Oxyds trocken, o erhitzt man die trockenen Oxyde im Chloraldampf nur auf 100° C., findet eine bis zum Glühendwerden sich steigernde Erhitzung dersel und dadurch vollständige Zerlegung des Chlorals statt, es scheidet Kohle ab, und es entsteht Chlormetall neben Kohlenoxyd, eine Z legung, welche sich aus der Formel des Chlorals $(C_2 Gl_3) C_2 O_2$ leicht erklärt.

Durch die reinen Alkalien wird das Chloral in wässerigen Lös gen schon beim schwachen Erwärmen leicht zerlegt, indem sich un

Aufnahme der Elemente des Wassers Formylchlorid (Chloroform) und ameisensaures Kali bildet. Ein Theil des Chlorids zerfällt seinerseits zugleich weiter in ameisensaures Alkali und Metallchlorid, so dass letztere Verbindung mit den anderen aber als secundäres Zersetzungsproduct auftritt:



$$\underbrace{(C_2Gl_3)C_2O_3,\ H}_{\text{Chloral}} + HO.KO = \underbrace{C_2HGl_3}_{\text{Formylchlorid}} + \underbrace{KO.C_2HO_3}_{\text{Ameisensaures Kali}}$$

$$\underbrace{C_2HGl_3}_{\text{Formylchlorid}} + 4KO = \underbrace{KO.C_2HO_3}_{\text{Ameisensaures Kali}} + 3KGl.$$

Bei einem directen Versuch über die Menge der einzelnen Zersetzungsproducte war von 6 Aeq. Formylchlorid, welche sich aus 6 Aeq. Chloral gebildet hatten, 1 Aeq. zerfallen in die weiteren Zersetzungsproducte, so dass hier 5 Aeq. Formylchlorid auf 7 Aeq. Ameisensäure und 3 Aeq. Chlorkalium gebildet wurden.

Auch beim Glühen von Eisen in Chloraldampf bildet sich Kohlenoxyd neben Eisenchlorid.

Metachloral

oder unlösliches Chloral, von Liebig entdeckt, ist eine isomere Modification des Chlorals, welche sich vom Chloral durch die Unlöslichkeit unterscheidet, wie das Metaldehyd vom Aldehyd. Chloral lässt sich nicht unverändert aufbewahren, es verwandelt sich oft schneller, oft langsamer in eine weisse porcellanartige Masse, das unlösliche Chloral, von welcher sich das unveränderte und daher noch flüssige Chloral abgiessen lässt. Diese Umwandlung geht auch bei ganz reinem Chloral in offenen wie in hermetisch geschlossenen Gefässen vor sich, ohne dass hierbei ein Körper abgeschieden oder aufgenommen wird, oder überhaupt eine Gewichtsveränderung stattfindet.

Es bildet sich leicht, wenn Chloral mit einer zur Bildung von Hydrat unzureichenden Menge von Wasser gemengt stehen bleibt; nach dem Erhitzen auf 100° bis 120°C. oder beim Waschen mit Wasser bleibt das unlösliche Chloral rein zurück.

Das Metachloral bildet sich auch leicht aus dem Chloral unter Einwirkung von Schwefelsäure; bleibt das rohe aus Alkohol mit Chlor dargestellte Chloral nur einige Stunden mit Schwefelsäure in Berührung, sei es in offenen oder in verschlossenen Gefässen, so wird die anfangs flüssige Schicht nach und nach fest. Auch reines Chloral erstarrt, nach Dumas, wenn es mit dem sechsfachen Volumen Schwefelsäure 12 Stunden in Berührung bleibt.

Das aus reinem Chloral für sich oder unter Einwirkung von Wasser entstehende Metachloral ist rein und hat dieselbe Zusammensetzung wie das Chloral selbst; bei der Einwirkung von Schwefelsäure entsteht, wie es scheint, neben Metachloral auch eine geringe Menge Chloralid.

Das rohe Metachloral wird zerrieben, erst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen. Es ist ein schneeweisses, fettig anzufühlendes Pulver von schwachem ätherartigen Geruch; es ist unlöslich in kaltem und nur wenig löslich in heissem Wasser; Alkohol oder Aether lösen es auch beim Sieden nicht; an der Luft und im Vacuum verdunstet es langsam. Das reine Metachloral wird, wenn es vollständig trocken ist, durch Erhitzen auf 180° C. nach Kolbe, über 200°C. nach Regnault,

in reines Chloral, welches überdestillirt, übergeführt. Beim Erhitze von Metachloral mit Schwefelsäure geht ein Theil reines normale Chloral über, ein grosser Theil desselben wird zersetzt, wobei di Schwefelsäure sich schwärzt und Salzsäure und schweflige Säure ent wickelt wird, während sich auch Chloralid bildet, ein Product, desse Bildung zur Erkennung des Chlorals dienen kann (s. Chloralid).

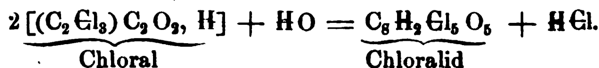
Rauchende Salpetersäure verwandelt auch das Metachloral in Tr chloressigsäure, dagegen wird es von einem Gemenge von chlorsaure Kali mit Salzsäure nicht angegriffen.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet das Metalchloral ameise saures Alkali, und einen mit bräunlicher Farbe löslichen Körper, ab kein Formylchlorid; beim Erhitzen mit wässerigen Alkalien löst e sich und wird zersetzt, indem sich ameisensaures Kali und Formylchlo rid bildet, von letzterem um so weniger, je concentrirter die Lauge is indem sich in diesem Falle sogleich secundäre Zerlegungsproducte bilde

Chloralid

oder Chloralise ist ein von Städeler [1]) 1847 entdecktes Umwand lungsproduct des Chlorals, welches sich durch Einwirkung von Schwe felsäurehydrat darauf bildet. Die Zusammensetzung des Chloralids is nach Städeler, $C_{10}H_2Cl_6O_6$, und seine rationelle Formel $= 2\,(C_2HCl_3$ $+ 3\,C_2O_2$, d. i. eine Verbindung von Formylchlorid mit Oxaloxyd, de im Oxamid mit Amid verbundenen Körper C_2O_2. Es entsteht, nach Stä deler, indem 4 Aeq. Chloral die Elemente von 4 Aeq. Wasser (4 HO aufnehmen und damit ausser Chloralid noch Salzsäure (6 H) und Kohle oxyd (6 CO) bilden. Das Kohlenoxyd zerlegt seinerseits einen The der Schwefelsäure, und so tritt Kohlensäure und schweflige Säure au

Da sich aber wenig Kohlensäure zeigt, so glaubt L. Gmelin dass die richtigere Formel des Chloral's sei $= C_8H_2Cl_5O_5$; es entste dann aus Chloral und Wasser:



$$2\,\underbrace{[(C_2Cl_3)\,C_2O_2,\ H]}_{\text{Chloral}} + HO = \underbrace{C_8H_2Cl_5O_5}_{\text{Chloralid}} + HCl.$$

Danach enthielt der Körper als Radical Trichloracetoxyl nebe Bichloracetoxyl verbunden mit Wasserstoff und Sauerstoff; oder viel leicht Chloral verbunden mit Bichloracetoxyloxyd: $(C_2Cl_3)\,C_2O_2,\ H +$ $\left(C_2 \left\{ \begin{matrix} Cl_2 \\ H \end{matrix} \right. \right) C_2O_2,\ O.$

Die Analysen lassen auch endlich noch die Formel C_8HCl_5O als möglich zu. Mit Sicherheit ist es bis jetzt nicht möglich, eine de Formeln als die richtigste zu bezeichnen, um so weniger, da noch nich sicher nachgewiesen ist, welche Producte bei der Bildung des Chlor alids gleichzeitig als wesentliche entstehen, indem ausser den genannte Gasen auch ein ölartiges nicht näher untersuchtes Product auftritt.

Zur Darstellung des Chloralids wird Chloralhydrat mit dem mehr fachen Volumen concentrirter Schwefelsäure zusammengeschüttelt un die Mischung einige Zeit gelinde erwärmt; es entwickelt sich salzsau res Gas, und die farblos gebliebene Schwefelsäure findet man nicht sel ten mit kleinen, nadelförmigen Krystallen angefüllt. Um das Chlor

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 104. — Journ. f. prakt. Chem. Bd LI, S. 242.

alid in grösserer Menge darzustellen, wird Chloralhydrat mit dem 4- bis 6fachen Volumen concentrirter Schwefelsäure gelinde erwärmt, häufig geschüttelt und dann bei 120° bis 130°C. der Destillation unterworfen, so lange noch unverändertes Chloral übergeht. Dieses letztere verwandelt man durch Zusatz von etwas Wasser wiederum in Hydrat, giesst es in die Retorte zurück, und wiederholt die Destillation so oft in gleicher Weise, bis der grösste Theil des Chlorals zersetzt ist.

Die Schwefelsäure findet man mit einer farblosen, ölartigen Schicht bedeckt, die sich beim Erkalten in eine weisse, krystallinische Kruste verwandelt. Man durchstösst sie, giesst die Schwefelsäure ab, und wäscht so lange mit kaltem Wasser, bis Lackmus nicht mehr geröthet wird. Die Krystalle werden durch Pressen zwischen Papier getrocknet, in Aether gelöst und die Lösung mit $^1/_3$ Vol. Alkohol vermischt; worauf das Chloralid beim Verdunsten des Aethers in wohlausgebildeten Krystallen anschiesst. Um es von einem anhängenden ölartigen Körper zu befreien, muss es einige Male aus einem Gemisch von Alkohol und Aether umkrystallisirt werden. Aus der Mutterlauge lässt sich noch ein Theil Chloralid gewinnen, das auf gleiche Weise gereinigt werden muss. — Aus 2 Aeq. Chloral entstehen durch Einwirkung von Schwefelsäure 1 Aeq. Chloralid und 1 Aeq. Chlorwasserstoff: $2 . C_4 H Cl_3 O_2 = C_8 H Cl_5 O_4 + H Cl$.

Das Chloralid ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, leicht in kochendem Alkohol und in Aether. Von concentrirter Schwefelsäure wird es weder aufgelöst noch verändert. Aus der heiss gesättigten weingeistigen Lösung scheidet es sich in sehr zarten, weissen Krystallen ab, aus einer Mischung von Alkohol und Aether krystallisirt es in sternförmig gruppirten, zuweilen viertelzölligen, rechtwinkeligen Prismen mit schiefer Endfläche, und meist mit Abstumpfung der schiefen Endkanten. Die Krystalle gehören dem monoklinometrischen Systeme an, sie sind wasserhell, glasglänzend und zeigen einen ausgezeichneten Blätterdurchgang, parallel den prismatischen Flächen. Zwischen 112° bis 114°C. schmilzt das Chloralid zu einer ölartigen Flüssigkeit, und entwickelt dabei einen, dem Chloral ähnlichen Geruch; zwischen 105° und 106°C. geht es wieder in den krystallinischen Zustand über; es siedet bei etwa 200°C. und verbrennt mit grün gesäumter, stark leuchtender Flamme. Die Krystalle sind wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser fast geschmacklos, die weingeistige und ätherische Lösung hat einen brennend aromatischen Geschmack. Mit wässeriger Kalilauge zerfällt das Chloralid in Chloroform, ameisensaures Kali und Chlorkalium: $C_8 H Cl_5 O_4 + 5 KO + 3 HO = C_2 H Cl_3 + 3 (KO . C_2 H O_3) + 2 K Cl$. Mit weingeistiger Kalilösung liefert es Chlorkalium und ameisensaures Kali: $C_8 H Cl_5 O_4 + 9 KO + 8 HO = 5 K Cl + 4 (KO . C_2 H O_3)$.

Die leichte Umwandlung des Chlorals in Chloralid kann dazu dienen, das erste zu erkennen, da das Chloralid leicht zu reinigen und auf seine Elementarzusammensetzung zu untersuchen ist. Man destillirt zu dem Ende die wässerige Flüssigkeit, welche auf Chloral untersucht werden soll, wiederholt über Chlorcalcium, mengt das Destillat mit dem sechsfachen Volumen Schwefelsäure, und erhitzt einige Zeit auf 120 bis 130°C.; wird darauf die Flüssigkeit mit ihrem sechsfachen Volumen Wasser verdünnt, so scheidet sich Chloralid gemengt mit kohligen Theilen ab; nach dem Abgiessen und Abwaschen wird der Rückstand mit Aether ausgezogen, aus dem Filtrat krystallisirt das Chloralid; durch

Erwärmen mit Schwefelsäure und Umkrystallisiren aus Aether oder Destilliren für sich kann es dann so weit gereinigt werden, dass seine Elementarzusammensetzung bestimmt werden kann (Städeler).

Trijodacetoxyl.

Von diesem dem Trichloracetoxyl analogen Jod haltenden Radical ist bis jetzt keine Verbindung mit Sicherheit dargestellt. Aimé und Johnston haben Jeder ein Oel dargestellt; diese Oele sind für die Wasserstoffverbindung dieses Radicals gehalten und daher als:

Trijodacetoxylwasserstoff oder Jodal bezeichnet, weil sie analog dem Chloral durch Einwirkung von Jod auf Alkohol dargestellt sind. Die Verbindungen scheinen aber nicht einmal rein erhalten zu sein, und jedenfalls ist es durchaus problematisch, ob eins der Oele wirklich die Zusammensetzung des Jodals habe $= (C_2 I_3) C_2 O_2, H$.

Aimé [1]) vermischt eine Lösung von 1 Thl. Jod und 4 Thln. absolutem Weingeist in einem lose bedeckten Gefäss mit eben so viel concentrirter Salpetersäure. Hat sich nach mehrtägiger Einwirkung, wobei sich fortwährend Gas hauptsächlich Stickoxydul entwickelt, die Anfangs braune Flüssigkeit nicht entfärbt, so wird noch Salpetersäure zugesetzt. Es scheidet sich auf dem Boden des Gefässes endlich ein Oel ab, welches durch Schütteln mit Wasser und Destillation über kohlensauren Kalk und Chlorcalcium von dem beigemengten Alkohol, Salpetersäure und Salpeteräther befreit wird. Das unreine Oel fängt schon bei 25° C. an zu sieden, der Siedepunkt steigt zuletzt bis 115° C., bei dieser Temperatur wird der Rückstand theilweise zersetzt, wobei sich dann auch Jod verflüchtigt. Das zuletzt übergehende Oel soll dem Chloral ähnlich riechen, es ist in Weingeist und Methylalkohol löslich, in Wasser aber unlöslich; in Berührung mit Wasser bildet es beim Aufbewahren Krystalle; Schwefelsäure zersetzt es unter Ausscheidung von Jod; Kalilauge erzeugt damit Formyljodid.

Johnston [2]) erhielt, indem er zu erhitzter Salpetersäure eine Lösung von Jod in Alkohol und zuletzt freies Jod bis zur Entfärbung der Flüssigkeit setzt, ein gelbliches Oel von durchdringendem Geruch, dessen Dichtigkeit = 1,34 war. Das Oel siedet bei 110° C., wird jedoch dabei zersetzt; es ist überhaupt leicht zerlegbar und zerfällt schon im Sonnenlichte, sowie bei Einwirkung von Chlorgas, Salzsäure, Phosphor, Schwefelsäure und Kalilauge. Das jedenfalls sehr jodreiche Oel ist von Johnston als jodsaures Aethyloxyd bezeichnet, was es aber wohl nicht ist; es ward nicht näher untersucht, so wenig wie seine Zersetzungsproducte.

Sulfacetoxyl.

Die sogenannte Essigschwefelsäure, welche im wasserfreien Zustande die Elemente von 2 Aeq. wasserfreier Schwefelsäure und 1 Aeq. Essigsäurehydrat minus 2 Aeq. HO enthält ($2 SO_3 + C_4 H_4 O_4 = C_4 H_2 S_2 O_7$), lässt sich betrachten als eine mit Schwefelsäure gepaarte Acetoxylsäure, in welcher letzterer aber 1 Aeq. H durch 1 Aeq. SO_2 vertreten ist, so dass das Paarling $HO . \left(C_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ SO_2 \end{matrix} \right.\right) C_2 O_2, O$ wäre;

[1]) Annal. de chim. et phys. [2.] T. LXIV, p. 217. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIII, S. 258.

[2]) Phil. Mag. T. II, p. 415. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. IX, S. 206.

dies Radical $\left(C_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ SO_2 \end{matrix} \right.\right) C_2O_2$ kann als Sulfacetoxyl bezeichnet werden; es ist für sich noch nicht dargestellt.

Die Essigschwefelsäure ist demnach wahrscheinlich eine mit Sulfacetoxysäure gepaarte Schwefelsäure $= 2HO \left\{ \begin{matrix} C_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ SO_2 \end{matrix} \right\} C_2O_2, O \\ SO_3 \end{matrix} \right.$ (s. Essigschwefelsäure bei Essigsäure, Abkömmlinge). *Fe.*

Acetureïd s. Acetoxylharnstoff (S. 92).

Acetyl, von Liebig. In einer Reihe Verbindungen, welche hauptsächlich durch Zersetzung von Aethylverbindungen entstehen und zu welchen namentlich die Essigsäure (*Acidum aceticum*) gezählt werden kann, ist ein gemeinschaftlicher Stamm, ein gemeinschaftliches Radical enthalten; Liebig stellte zuerst dieses Radical auf, und nannte es Acetyl, und nahm seine Zusammensetzuug zu C_4H_3 an; es ist noch nicht isolirt. Das hypothetische specifische Gewicht des Radicals ist in Dampfform 1,86, ausgehend von der Ansicht, dass 1 Aeq. desselben 2 Vol. Dampf entsprechen.

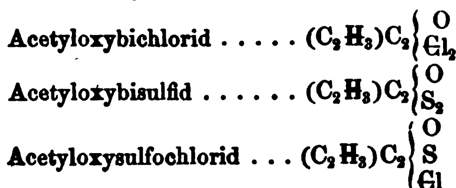
Das Acetyl ist danach isomer, aber nicht identisch mit dem Vinyl von Kolbe (s. erste Aufl. Bd. IV, S. 548).

Die Acetylverbindungen unterscheiden sich von den Vinylverbindungen dadurch, dass sie bei ihrer Umwandlung leicht Essigsäure oder andere Producte, die unzweifelhaft zur Acetylreihe gehören, geben, während dies bei den Vinylverbindungen nicht der Fall ist; freilich haben neuere Versuche von Natanson (s. Acetylammoniumoxyd S. 117) gezeigt, dass das Vinylchlorür-Chlorwasserstoff unter Umständen auch Acetylverbindungen liefern kann; weitere Untersuchungen müssen genauer zeigen, in wie weit beide Radicale zusammenhängen.

Nach dem Verhalten der Acetylverbindungen nimmt Kolbe als wahrscheinlich an, dass das Acetyl ein gepaartes Radical ist, welches Methyl als Paarling von 2 Aeq. Kohlenstoff enthält. Seine rationelle Zusammensetzung würde demnach die Formel $(C_2H_3)C_2$ ausdrücken. Diese Ansicht stützt sich hauptsächlich auf die merkwürdigen Substitutionserscheinungen, welche innerhalb des Radicals vor sich gehen, indem der Wasserstoff Aequivalent für Aequivalent durch Chlor vertreten werden kann, ohne dass der das Radical constituirende Atomcomplex dadurch aufgelöst wird, ferner auf die Analogie der Acetylsäure mit der Methyldithionsäure, worin wir ebenfalls ein denselben Paarling enthaltendes gepaartes Radical $(C_2H_3)S_2$ annehmen, und mit der Kakodylsäure, deren Radical aus 1 Aeq. Arsenik und 2 Aeq. Methyl als dessen Paarling besteht, $(C_2H_3)_2As$. Jene Hypothese findet eine weitere Bestätigung darin, dass sich das Methyl aus der Acetylsäure und wahrscheinlich auch noch aus den übrigen Acetylverbindungen direct abscheiden lässt, und endlich durch die Umwandlung des Cyanmethyls in Essigsäure, welche letztere namentlich nicht zu erklären sein würde, wenn wir nicht Methyl im Acetylradical präexistirend annehmen (vergl. Gepaarte Verbindungen, erste Aufl. Bd. III, S. 442).

Von den Verbindungen des Acetyls sind bis jetzt folgende bekannt:

Acetyl . . . . $(C_2H_3)C_2$
Acetylchlorid . . . . $(C_2H_3)C_2, Cl_3$

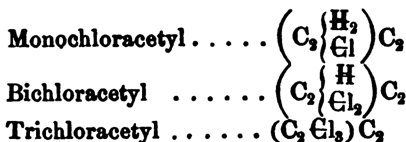


Acetyloxybichlorid . . . . . $(C_2H_3)C_2\left\{\begin{matrix}O\\ Cl_2\end{matrix}\right.$

Acetyloxybisulfid . . . . . . $(C_2H_3)C_2\left\{\begin{matrix}O\\ S_2\end{matrix}\right.$

Acetyloxysulfochlorid . . . $(C_2H_3)C_2\left\{\begin{matrix}O\\ S\\ Cl\end{matrix}\right.$

Dadurch, dass in dem Paarlinge des Acetyls Substitutionen des Wasserstoffs durch andere Elemente, namentlich durch Chlor, stattfinden, entstehen neue secundäre Radicale, welche offenbar noch die Constitution des Acetyls besitzen, da sie nicht nur sehr ähnliche Verbindungen erzeugen, sondern da diese Verbindungen sich auch direct wieder in die des primären Radicals zurückführen lassen. Es lässt sich mit Bestimmtheit die Existenz folgender drei secundärer Radicale annehmen:



Monochloracetyl . . . . . $\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\ Cl\end{matrix}\right.\right)C_2$

Bichloracetyl . . . . . . $\left(C_2\left\{\begin{matrix}H\\ Cl_2\end{matrix}\right.\right)C_2$

Trichloracetyl . . . . . . $(C_2Cl_3)C_2$

von denen besonders die Verbindungen des Trichloracetyls am genauesten untersucht sind (s. unten, Acetyl, secundäre Radicale und deren Verbindungen).

Es ist oben (s. Acetoxyl) angegeben, dass die Acetoxylverbindungen auch als Acetylverbindungen angesehen werden können, indem man dieses gleichsam als das entferntere Radical betrachten kann; dann können die Acetoxylverbindungen als Acetylbioxydverbindungen bezeichnet werden.

In der Acetoxylsäure finden wir neben 2 Aeq. O im Radical selbst noch 1 Aeq. O ausserhalb des Radicals stehend; nur das letztere kann durch 1 Aeq. eines anderen Elements H, Cl u. s. w. vertreten werden; immer sind in den Acetoxylverbindungen neben dem Kohlenwasserstoff C_4H_3 im Ganzen 2 Aeq. O und 1 Aeq. O, Cl u. s. w. enthalten, von denen die 2 Aeq. O nicht vertretbar sind durch andere Elemente. Bei den hier aufgeführten Acetylverbindungen sind mit dem Radical C_4H_3 im Ganzen meistens auch 3 Aeq. O, Cl u. s. w. verbunden. Man kann daher auch in diesen Acetylverbindungen ein dem Acetoxyl $C_4H_3O_2$ analoges Radical annehmen, in welchem aber der Sauerstoff desselben dann theilweise oder ganz durch Chlor u. s. w. vertreten ist. Dadurch treten die Acetyl- und die Acetoxylverbindungen in die nächste Beziehung, wie sie auch der Entstehung und den Eigenschaften nach, wie in ihren Umsetzungsproducten den innigsten Zusammenhang zeigen.

Berzelius zählt eine Reihe von Verbindungen als Acetylverbindungen auf, welche ihrem ganzen Verhalten nach unzweifelhaft nicht Acetyl, sondern das damit isomere Radical Vinyl (C_4H_3, s. d. und d. Art. Kohlenwasserstoffe) enthalten, indem bis jetzt bei Behandlung derselben mit Alkalien keine Essigsäure erhalten werden konnte. Hierher gehört auch das Acetylammoniumoxyd (s. d. Art.).

Die Acetylverbindungen von Gerhardt enthalten Acetoxyl (s. d. Art. S. 87). *(H. K.) Fe.*

Acetyl-Aci-Bichlorid (Berzelius) s. Trichloracetyloxybichlorid (S. 126).

Acetyl-Aci-Bisulfide (Berzelius) s. Acetyloxybisulfid S. 121.

Acetyl-Biaci-Chlorid (Berzelius) s. Trichloracetoxylchlorid (S. 98).

Acetyl-Biaci-Chlorid mit Formyl-Biaci-Chlorid (Berzelius) s. Ameisensaures Aethyloxyd, Verwandlungen durch Chlor.

Acetylamin, Acetyliak. Wenn Ammoniak in alkoholischer Lösung in der Wärme auf Vinylbromür-Bromwasserstoff (Bromelayl, $C_4H_3Br . HBr$) einwirkt, so bildet sich neben anderen flüchtigen Basen auch ein Ammoniak, welches Cloez für Acetylamin hält: $\left.\begin{matrix} C_4H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$; es ist bis jetzt noch nicht die empirische Zusammensetzung festgestellt, noch weniger untersucht, ob der Körper Acetyl und nicht Vinyl enthält[1]). *Fe.*

Acetylammoniumoxyd, eine von Natanson[2]) 1854 entdeckte nicht flüchtige Base, welche durch Zersetzung des Vinylchlorür-Chlorwasserstoffs (Chlorelayl, Oel des ölbildenden Gases, erste Aufl. Bd. IV, S. 533) erhalten wird. Es ist sehr zweifelhaft, dass dieser Körper Acetyl enthalte, wie Natanson annimmt; einstweilen ist man wohl berechtigt, Vinyl als das Radical der Verbindung zu betrachten, welches vielleicht unter Umständen in das isomere Acetyl übergehen kann (s. Vinylammoniumoxyd). *Fe.*

Acetylbioxydamid s. Acetoxylamid.

Acetylbromid s. Bromacetyl, Bromaldehyden, Bromätheroid werden zwei Verbindungen genannt, das Acetylbromür von Liebig oder Vinylbromür von Kolbe ($C_4H_3 . Br$) und die dem Oel des ölbildenden Gases analoge Verbindung des Bromvinylbromür-Bromwasserstoffs $\left(C_4H_3Br_3 \text{ oder } C_4\left\{\begin{matrix} H_2 \\ Br \end{matrix}\right\} Br + HBr\right)$. Diese Verbindungen enthalten, so weit bis jetzt nachgewiesen, kein Acetyl, sondern das isomere Vinyl (s. Art. Kohlenwasserstoffe, erste Aufl. Bd. IV, S. 558). *Fe.*

Acetylchlorid. Paraacetylsuperchlorid (Berzelius), *Éther hydrochlorique bichloruré* (Regnault). — Von Regnault entdeckt.

Rationelle Formel: $(C_2H_3)C_2Gl_3$.

Das Acetylchlorid ist das zweite Glied in der Reihe der Zersetzungsproducte des Chloräthyls durch Chlor. Es wird erhalten, wenn man das einfachgechlorte Chloräthyl (Chloraldehyd, s. Aethylchlorür, Verwandlungen durch Chlor) unter einer Wasserschicht mit Chlor sättigt und darauf an einem hellen Orte dem zerstreuten Lichte oder auch den Sonnenstrahlen selbst aussetzt. Dabei verschwindet nach und nach die Farbe des in der Flüssigkeit gelösten Chlors, indem eine reich-

---

[1]) Cloez, l'Institut 1853, p. 213. — Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 469. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 48. — Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 485.

liche Menge Salzsäure gebildet wird, welche im Wasser gelöst bleibt. Bei Anwendung von etwa 600 Grammen Chloraldehyd ist nach zwei Tagen die Zersetzung beendigt. Die Flüssigkeit wird darauf destillirt. Die erste Hälfte des fractionirten Destillats kann auf gleiche Weise noch einmal mit Chlor behandelt und das Product alsdann der anderen Hälfte hinzugefügt werden. Bei abermaliger Destillation der Gesammtmenge wird das erste und letzte Viertel der übergehenden Flüssigkeit für sich aufgefangen. Der übrige Theil, welcher bei einer ziemlich constanten Temperatur siedet, ist mehr oder weniger reines Acetylchlorid. Durch wiederholte fractionirte Destillation kann es ganz rein erhalten werden, wenn man das, was bei 75° C. übergeht, für sich auffängt.

Das Acetylchlorid ist ein farbloses bei 75° C. siedendes Liquidum von 1,372 specif. Gewicht bei 16° C. und einem dem Chloraldehyd, sowie dem Oel des ölbildenden Gases ähnlichen Geruch, im Wasser unlöslich, in Alkohol auflöslich. Das specifische Gewicht seines Gases ist 4,605.

Wässerige Kalilauge ist ohne Einwirkung auf Acetylchlorid; von Kali, in Alkohol gelöst, wird es schwierig, aber bei anhaltender Behandlung in der Siedhitze ziemlich vollständig in Chlorkalium und essigsaures Kali verwandelt.

Das Acetylchlorid ist isomer mit der von Berzelius Acetylsuperchlorid benannten Flüssigkeit, welche aus dem sogenannten Chloraldehyden (s. Acetylchlorür), durch Behandlung mit Antimonperchlorid erhalten wird. Beide besitzen die nämliche Dampfdichte, sie unterscheiden sich aber wesentlich sowohl durch den Siedepunkt wie durch ihr Verhalten gegen weingeistige Kalilösung, welche aus letzterem zwar Chlorkalium abscheidet, aber keine Essigsäure erzeugt, sondern ein nach der Formel $C_4H_2Cl_2$ zusammengesetztes Liquidum hervorbringt.

Durch weitere Einwirkung des Chlors auf Acetylchlorid im Sonnenlichte entstehen, nach Regnault, in Folge fortschreitender Substitution des Wasserstoffs durch Chlor drei neue Producte, deren letzteres keinen Wasserstoff mehr enthält und mit dem Kohlensesquichlorid identisch ist. Die beiden intermediären Verbindungen sind das Monochloracetylchlorid, $\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.\right)C_2Cl_3$, und Bichloracetylchlorid, $\left(C_2\left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right.\right)C_2Cl_3$ (s. d. unter Acetyl, secundäre Radicale und deren Verbindungen). *(H. K.) Fe.*

Acetylchlorür von Berzelius, Acetylchlorid, Chloraldehyden von Regnault, Vinylchlorür von Kolbe. Berzelius nimmt Acetyl in dieser aus dem Oel des ölbildenden Gases erhaltenen Verbindung an, wohl mit Unrecht, da sie weder selbst, noch die höhere durch Antimonperchlorid daraus erzeugte Chlorverbindung, $C_4H_3Cl_3$, das Acetylsuperchlorid, durch Behandlung mit Kali in Essigsäure oder ein anderes Glied der Acetylreihe übergeführt werden kann (vergl. Vinylchlorür, erste Aufl. Bd. IV, S. 552).

Fe.

Acetylharnstoff, das von Wurtz entdeckte, aber unrichtig so benannte Zersetzungsproduct von cyansaurem Kali mit schwefelsaurem Methylamin, oder von cyansaurem Methyloxyd mit Wasser, oder mit Methylamin; die Producte sind Harnstoff ($C_2H_4N_2O_2$), in welchem 1 oder 2

H vertreten ist durch 1 oder 2 Methyl (C_2H_3), daher Wurtz diese Körper später passender Methylharnstoff nannte [1]. *Fe.*

Acetyliak s. Acetylamin.

Acetyljodür wird von Berzelius die seinem Acetylchlorür entsprechende Jodverbindung genannt, welche durch Behandlung von Elayljodür mit weingeistiger Kalilauge erhalten wird. Sie gehört jedoch eben so wenig wie jenes der Acetylreihe an, sondern ist nur eine mit dem noch unbekannten wahren Acetyljodür, $(C_2H_3)\,C_2I$, isomere Verbindung (s. Art. Kohlenwasserstoffe). *H. K.*

Acetylmercaptan s. Aldehyd, Verwandlungen durch Schwefelwasserstoff.

Acetyloxybichlorid, Acetyloxydchlorid, Acetylacibichlorid (Berzelius), Chloracetyloxyd, Chloräther, *Éther chloruré* (Malaguti). Das Product der Einwirkung von Chlor auf Aethyloxyd, von Malaguti zuerst dargestellt und untersucht [2]. Die empirische Zusammensetzung des Products ist $C_4H_3Cl_2O$; dieser Körper enthält Acetyl, und lässt sich als wasserfreie Acetoxylsäure betrachten, in welcher 2 Aeq. Sauerstoff durch Chlor ersetzt sind, am wahrscheinlichsten ist die rationelle Zusammensetzung dieses Körpers $(C_2H_3)C_2\left\{\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right.$; vielleicht ist es auch eine Doppelverbindung von Acetoxylchlorid mit Acetyltrichlorid, $(C_2H_3)\,C_2O_2,\ Cl + (C_2H_3)C_2,\ Cl_3$, oder ein Acetoxylchlorid, in welchem die Hälfte des Sauerstoffs im Radical durch Chlor ersetzt ist $(C_2H_3)\,C_2\left\{\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right\},\ Cl$. Der Zusammensetzung und der Entstehung nach könnte man den Körper für ein Bichloräthyloxyd, $C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}O$, halten; Aethyl enthält er aber entschieden nicht mehr. Malaguti bezeichnet das Aethyloxyd, C_4H_5O, als eine Verbindung des Radicals $C_4H_3O_2$ mit 2 Aeq. Wasserstoff, welche letztere durch Chlor, Schwefel und andere Elemente ersetzbar sind; beim Behandeln mit Chlor tritt dieses an die Stelle des eliminirbaren Wasserstoffs, und die Wasserstoffverbindung $C_4H_3O_2,\ H_2$ wird zu Chlorür, $C_4H_3O_2,\ Cl_2$.

Berzelius betrachtet den Körper als ein Oxychlorid, eine Verbindung von 1 Aeq. Acetylsäure mit 2 Aeq. Acetylchlorid, $C_4H_3O_3 + 2.C_4H_3Cl_3$.

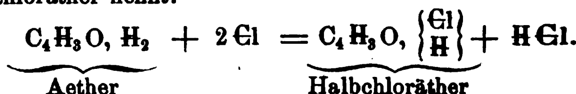
Das Acetyloxybichlorid bildet sich bei hinreichend langer Einwirkung von Chlor auf Aether, zugleich bilden sich hierbei Salzsäure und Aethylchlorid, neben etwas Aldehyd und Chloral; doch entstehen nur geringe Mengen von den beiden letzteren Körpern. Malaguti nimmt nun an, dass Aethyloxyd zuerst nur die Hälfte seines ersetzbaren Wasserstoffs gegen Chlor austausche, dass dabei ein Körper entstehe, C_4H_3O.

---

[1] Compt. rend. de l'acad. T. XXXII, p. 414. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 346. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIII, S. 44. — Pharm. Centralbl. 1851, S. 487. — Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 384.

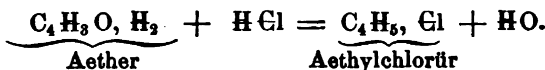
[2] Annal. de chim. et phys. [2.] T. LXX, p. 338. — Annal. d. Chem. u. Pharm Bd. XXXII, S. 15.

$\left\{ \begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix} \right\}$, der nur halb so viel Chlor enthält als der Chloräther, den er daher Halbchloräther nennt:



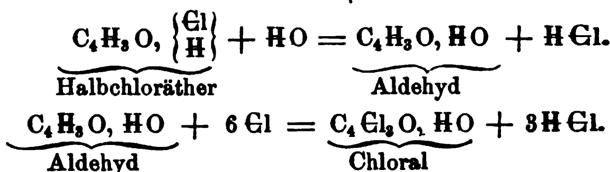
$$\underbrace{C_4H_3O, H_2}_{\text{Aether}} + 2\,Cl = \underbrace{C_4H_3O, \left\{ \begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix} \right\}}_{\text{Halbchloräther}} + HCl.$$

Die gebildete Salzsäure wirkt dann auf einen anderen Theil des Aethers und bildet Chloräthyl und Wasser:



$$\underbrace{C_4H_3O, H_2}_{\text{Aether}} + HCl = \underbrace{C_4H_5, Cl}_{\text{Aethylchlorür}} + HO.$$

Das Wasser zersetzt im Entstehungsmoment einen Theil des Halbchloräthers, wobei sich Salzsäure und Aldehyd bilden; und das letztere wird durch Chlor in Chloral verwandelt:



$$\underbrace{C_4H_3O, \left\{ \begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix} \right\}}_{\text{Halbchloräther}} + HO = \underbrace{C_4H_3O, HO}_{\text{Aldehyd}} + HCl.$$

$$\underbrace{C_4H_3O, HO}_{\text{Aldehyd}} + 6\,Cl = \underbrace{C_4Cl_3O, HO}_{\text{Chloral}} + 3\,HCl.$$

Der Halbchloräther geht nun durch Chlor zum Theil sogleich in Chloräther über, indem auch das zweite Aequivalent Wasserstoff durch Chlor verdrängt wird, so dass nun C_4H_3O, Cl_2 entsteht. Das Zwischenproduct ist nicht für sich dargestellt, und die Annahme seiner Existenz rein problematisch; der sogenannte Halbchloräther ist *freilich* isomer mit d'Arcet's Chlorätheral, dem Vinyloxyd-Chlorwasserstoff von Kolbe (s. erste Aufl. Bd. IV, S. 558), er ist aber nicht damit identisch. Um die verschiedenen bei der Einwirkung von Chlor auf Aether entstandenen Producte zu erklären, ist es aber auch durchaus nicht nöthig, zu dem genannten hypothetischen Körper seine Zuflucht zu nehmen; durch die Einwirkung von Chlor auf Aethyloxyd entsteht neben Chloräther zunächst Salzsäure, dadurch bilden sich Aethylchlorür, Wasser, und damit auch Alkohol und Aldehyd, welche bei Einwirkung von Chlor auch Chloral bilden.

Zur Darstellung von Acetyloxybichlorid wird in reines wasserfreies Aethyloxyd gewaschenes und getrocknetes Chlorgas in einem gleichmässigen ziemlich raschen Strome geleitet. Im Anfange wird das Gas rasch absorbirt, und die Flüssigkeit färbt sich dabei gelb und nimmt am Volumen zu. Nach mehrstündiger Einwirkung vermindert sich die Absorption, während allmälig eine Entwickelung von Salzsäuregas beginnt, die endlich so stürmisch wird, dass in diesem Zeitpunkte die Abkühlung der Flüssigkeit auf einige Grad unter 0 nothwendig ist. Gleichzeitig entwickeln sich Dämpfe von Chloräthyl. So wie bei fortschreitender Einwirkung die Entwickelung dieser beiden gasförmigen Körper nachlässt, wird eine Unterstützung der Einwirkung des Chlors durch Wärme erforderlich. Die Flüssigkeit wird daher auf 90° C. erhitzt und mit dem Einleiten des Chlors fortgefahren, bis ihr Siedepunkt 100° C. zu überschreiten beginnt. Malaguti bedurfte für 100 *Grm.* Aethers einer 40stündigen Einwirkung des Chlors. Das Product ist eine gelbe, saure, rauchende Flüssigkeit, die schwerer ist als Wasser.

Zur Entfernung des überschüssigen Chlors und anderer flüchtiger Einmengungen wird sie der Destillation im Wasserbade unterworfen, wobei man vorsichtig die Temperatur erhöht, bis die erste Spur einer dunkleren Färbung sich zeigt, was bei 135° bis 142°C. der Fall zu sein pflegt. Dabei tritt kein constanter Siedepunkt der Flüssigkeit ein, sondern die Temperatur derselben steigt bis zum Anfang ihrer Zersetzung, der durch Färbung und Entwickelung von Salzsäure bezeichnet ist. Der so weit erhitzte Chloräther wird nachher mit reinem Wasser gewaschen, bis er vollkommen neutral ist, und im leerem Raume über Aetzkalk und Schwefelsäure getrocknet.

Der Chloräther ist eine farblose, klare Flüssigkeit, und hat einen angenehmen, fenchelartigen Geruch und Geschmack, und eine Dichte von 1,5008. Mit **Wasser** in Berührung zersetzt er sich nach und nach, wobei nur Producte entstehen, die in Wasser löslich sind (Salzsäure und Essigsäure?). Von einer alkoholischen **Kalilösung** wird der Chloräther sogleich zersetzt, indem **Chlorkalium** und **essigsaures Kali** entstehen, $C_4H_3OCl_2 + 3KO = KO, C_4H_3O_3 + 2KCl$. Für sich mit trockenem Ammoniak in Berührung, erleidet der Chloräther unter Erhitzung, Schwärzung und Entstehung weisser Dämpfe, eine, wie es scheint, weiter gehende Zersetzung. Der in wasserfreiem Alkohol aufgelöste Chloräther wird durch trockenes Ammoniak nicht zersetzt. Chloräther in wässerigem Weingeist gelöst mit feuchtem Ammoniakgas zusammengebracht, veranlasst die Bildung von Salmiak und essigsaurem Ammoniak.

Durch Chlor wird das Acetyloxybichlorid auch bei längerer Einwirkung selbst bei einer Temperatur von 90° bis 95°C. nicht zersetzt, wohl aber bei hellem Sonnenlichte, die letzten Aequivalente H werden durch Chlor substituirt, und es findet hier eine ähnliche Umwandlung wie bei der Essigsäure statt, der Wasserstoff des Methyls wird vollkommen durch Chlor ersetzt (s. **Acetyl, secundäre Radicale: Trichloracetyl**), dadurch entsteht der sogenannte Perchloräther das Trichloracetyloxybichlorid $(C_2Cl_3)C_2\left\{\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right.$.

Schwefelsäure zersetzt das Oxychlorid, es bildet sich dabei Salzsäure und Kohle wird abgeschieden. Bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Acetyloxychlorid bildet sich Salzsäure und Acetyloxysulfochlorid oder Acetyloxybisulfid (s. d. Art.).

Kalium entzieht dem Chloräther die Hälfte Chlor, und es soll hier ein Unterchloräther, C_4H_3ClO, entstehen, ein nicht näher untersuchter Körper. *Fe.*

Acetyloxybisulfid, Geschwefelter Aether, *Éther sulfuré* von Malaguti. Das **Acetyloxybisulfid** ist ein Zersetzungsproduct des Chloräthers oder Acetyloxybichlorids mit Schwefelwasserstoff, von Malaguti[1]) zuerst dargestellt; es ist eine Acetylverbindung, und seine Formel $= (C_2H_3)OS_2$; es kann als ein Acetoxylsulfür angesehen werden, in welchem die Hälfte des Sauerstoffs im Radical durch Schwefel vertreten ist, $C_2H_3.C_2\left\{\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\right\}, S$. Malaguti betrachtet es als eine Verbindung des Körper C_4H_3O mit 2S.

---

[1]) Literatur, s. bei Acetyloxybichlorid.

Dieses Product entsteht bei längerer Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf erwärmten Chloräther; die Flüssigkeit wird höchst übelriechend, schwarz und klebrig, sie wird darauf destillirt; das Destillat setzt beim Stehen nach einigen Tagen prismatische Krystallnadeln von diesem Schwefeläther ab. Der Chloräther zerfällt mit dem Schwefelwasserstoff in Salzsäure und diesen Schwefeläther; es bilden sich aber gleichzeitig noch andere Producte in grösserer Menge. *Fe.*

Acetyloxyd, Acetyloxydhydrat. Wenn man im Aldehyd das Radical C_4H_3 als Acetyl bezeichnet, so ist es ein Hydrat des Acetyloxyds, welches im wasserfreien Zustande aber noch nicht erhalten ist.

Acetyloxysulfochlorid, Chlorschwefeläther, *Éther chlorosulfuré*, Acetyloxyd-Sulfochlorür, ist ein Product, welches sich neben dem vorhergehenden aus dem Chloräther beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff bildet. Seine Zusammensetzung ist C_4H_3OSCl, seine Formel ist $(C_2H_3)C_2\left\{\begin{matrix}O\\S\\Cl\end{matrix}\right\}$; es ist vielleicht ein Acetoxylsulfür, welches im Radical statt 1 O 1 Cl enthält $= (C_2H_3)C_2\left\{\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right\}, S$. Es bildet sich, indem 1 Aeq. Schwefel aus dem Schwefelwasserstoff an die Stelle von 1 Aeq. Chlor tritt. Es entsteht neben dem vorigen Product in der angegebenen Weise, und man erhält es, wenn das Destillat, aus welchem sich die prismatischen Krystalle des Bisulfids abgesetzt haben, zum freiwilligen Verdampfen hingestellt wird; es bilden sich dann Krystallschuppen, welche durch wiederholtes Auflösen im erwärmten Alkohol und Entfernung des weniger löslichen und daher sogleich nach dem Erkalten sich bildenden krystallinischen Niederschlags gereinigt wird. Diese Darstellungsmethode ist unvollkommen, und giebt nur wenig Product.

Der Chlorschwefeläther bildet gelbliche übelriechende Schuppen, welche sich fettig anfühlen, sie sind unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether. Bei etwa 70° C. schmelzen sie, und gestehen beim Erkalten zu einer weichen blätterigen Masse. Beim Erhitzen mit einer weingeistigen Kalilösung zerfällt die Verbindung, es bildet sich essigsaures Kali neben Chlorkalium und Schwefelkalium. *Fe.*

Acetylplatin-Platinchlorid s. Aetherplatinchlorid.

Acetylsäuren. Wenn man in den Sauerstoffverbindungen, welche wahrscheinlich Acetoxyl, $(C_2H_3)O_2$, enthalten, statt dieses Radicals das Acetyl $[(C_2H_3)C_2]$ annimmt, so hat man drei Acetyloxyde oder Acetylsäuren.

Als unteracetylige Säure, $HO . (C_2H_3)C_2, O$, ist dann das Aldehyd zu betrachten, welches sich mit Ammoniak zu einem Salz, dem Aldehydammoniak, verbindet, aus dem Säuren es wieder abscheiden.

Die acetylige Säure, $HO . (C_2H_3)C_2, O_2$, deren Existenz noch problematisch ist, macht vielleicht einen Bestandtheil des als Aldehyd-

säure (s. d. Art.) beschriebenen Säuregemenges aus, welches bei der langsamen Oxydation von Aether erhalten wird.

Als Acetylsäure, $HO.(C_2H_3)C_2,O_3$, ist dann die Essigsäure zu bezeichnen. (*H. K.*) *Fe.*

Acetylstannäthyl. Ein von Löwig entdecktes Radical, welches aus $Sn_4 . 3(C_4H_5)$ besteht (s. Stannäthyle unter Zinn).

Acetylsuperbromid nennt Berzelius das von Regnault entdeckte Acetylbromid [1]), $C_4H_3Br_3$, den Bromvinylbromür-Bromwasserstoff von Kolbe (s. erste Aufl. Bd. IV, S. 559).

Acetylsuperchlorid von Berzelius, syn. mit Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff von Kolbe, $C_4H_3Cl_3$ oder $C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right\}.Cl + HCl$, eine Verbindung, welche durch Einwirkung des von Berzelius so genannten Acetylchlorürgases auf Antimonperchlorid erhalten wird, und welche ihrem Verhalten nach der Vinylreihe, nicht der Acetylreihe angehört (s. Art. Kohlenwasserstoffe).

Acetylunterschwefelsäure. Regnault hielt die durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Vinylwasserstoff entstehende Verbindung unrichtigerweise für aus $C_4H_4 + 2SO_3$ bestehend; demnach konnte sie auch als eine Verbindung von $C_4H_3 + S_2O_5 + HO$ angesehen werden (s. Aethionsäure). *Fe.*

Acetylureid s. Acetoxylharnstoff.

Acetylwasserstoff, syn. für Vinylwasserstoff oder ölbildendes Gas (C_4H_4), da dieses sich seiner Zusammensetzung nach betrachten lässt als $CH_3 + H$; sein Verhalten spricht entschieden dagegen, Acetyl in diesem Kohlenwasserstoff anzunehmen (s. Bd. IV, S. 545). *Fe.*

Acetyl, secundäre Radicale und deren Verbindungen. Aehnlich wie bei den Acetoxylverbindungen kann auch in den meisten Acetylverbindungen im Paarling C_2H_3 der Wasserstoff theilweise oder ganz, Aequivalent für Aequivalent, durch Chlor und wahrscheinlich die übrigen Halogene und andere Körper ersetzt werden. Die so entstehenden Verbindungen neuer abgeleiteter Acetyl-Radicale zeigen in vieler Beziehung grosse Aehnlichkeit mit den correspondirenden Verbindungen des primären Radicals. Wir kennen bis jetzt hauptsächlich Verbindungen, in welchen 1, 2 oder 3 Aeq. Wasserstoff durch die äquivalente Menge Chlor ersetzt sind, in welchen Verbindungen wir daher die Radicale Chloracetyl $\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.\right)C_2$, Bichloracetyl $\left(C_2\left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right.\right)C_2$ und Trichloracetyl $(C_2Cl_3)C_2$, annehmen müssen. In diesen chlorhaltenden Substitutionsproducten lässt sich das im Radical enthaltene Chlor ohne Zerstörung des Atomcomplexes nicht durch Sauerstoff verdrängen, dagegen kann der Wasserstoff wieder das Chlor verdrängen, und so das primäre Radical regenerirt werden.

---

[1]) Annal. de chim. et phys. [2.] T. LVIII, p. 301; T. LX, p. 326. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XV, S. 63; Bd. XVIII, S. 165.



Chloracetyl $\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.\right)C_2$

ist das hypothetische Radical der Chloracetylverbindung.

Chloracetylchlorid, Paraformylsuperchlorür (Berzelius), **dreifach gechlortes Aethylchlorid**, *Éther hydrochlorique trichloré* (Regnault). Dieses Umwandlungsproduct des Aethylchlorids (C_4H_5Cl) ist von Regnault zuerst dargestellt und beschrieben. Seine Zusammensetzung giebt die Formel $\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.\right)C_2, Cl_3$. Es lässt sich seiner Entstehung und Zusammensetzung nach als ein Trichloräthylchlorid $C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_3\end{matrix}\right\}Cl$ ansehen, der Körper enthält aber kein Aethyl, sondern Acetyl. Er wird, nach Regnault, durch Einleiten von Chlor in Acetylchlorid (*Éther hydrochlorique bichloruré*) mit Bichloracetylchlorid gemengt erhalten, von dem es nur durch wiederholte fractionirte Destillation getrennt erhalten werden kann.

Zweckmässiger bedient man sich zu seiner Darstellung der bei der Gewinnung und Reinigung des Acetylchlorids durch Destillation zuletzt übergehenden Producte.

Das Chloracetylchlorid bildet ein dem Acetylchlorid in seinen äusseren Eigenschaften sehr ähnliches, bei 102° C. siedendes ölartiges Liquidum von 1,53 specif. Gewicht bei 17° C. Das specif. Gewicht seines Dampfes ist 5,799 (Regnault).

Es ist in Alkohol löslich, in Wasser unlöslich, und wird nicht von wässeriger Kalilauge verändert. Mit einer weingeistigen Kalilösung gekocht, liefert es Chlorkalium; was ausserdem entsteht, ist nicht untersucht (vielleicht Chloracetylsäure, $HO.\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.\right)C_2O_2, O$).



Bichloracetyl $\left(C_2\left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right.\right)C_2$.

Von diesem hypothetischen Radical sind nur wenige Verbindungen bekannt.

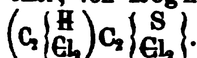
Bichloracetylchlorid, vierfach gechlortes Aethylchlorid, *Éther hydrochlorique quadrichloré* (Regnault). Diese von Regnault dargestellte und beschriebene Verbindung hat die Formel $\left(C_2\left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right.\right)C_2, Cl_3$.

Es entsteht neben dem Acetylchlorid und Monochloracetylchlorid bei der Einwirkung des Chlors auf das einfach gechlorte Chloräthyl, das sogenannte Aldehydchlorid, und kann von jenem nur durch fractionirte Destillation getrennt werden. Durch erneuerte Behandlung der flüchtigeren chlorärmeren Producte mit Chlor kann man aus diesen noch mehr Bichloracetylchlorid erhalten, nur darf diese Zersetzung nicht zu weit getrieben werden, damit es nicht in Kohlensesquichlorid umgewandelt wird. Die Gegenwart des letzteren ist leicht zu erkennen, wenn man einen Tropfen jener Verbindung auf eine Glasplatte bringt und durch Blasen rasch verdunsten lässt; das Kohlensesquichlorid bleibt dann gewöhnlich als ein weisser Fleck auf dem Glase zurück.

Dem von Regnault untersuchten Producte scheint noch eine kleine Menge Monochloracetylchlorid beigemengt gewesen zu sein.

Das Bichloracetylchlorid ist eine dem Acetylchlorid in seinen äusseren Eigenschaften sehr ähnliche ölartige, mit Wasser nicht mischbare, in Alkohol lösliche Flüssigkeit von 1,604 specif. Gewicht. Es siedet bei 146°C. Das specifische Gewicht seines Dampfes beträgt 6,975 (Regnault). — Von weingeistiger Kalilauge wird es unter Bildung und Abscheidung von Chlorkalium leichter als das Acetylchlorid und Monochloracetylchlorid zersetzt, und bei der Destillation geht mit dem Alkohol eine ölartige Flüssigkeit über, die auf Zusatz von Wasser niederfällt, aber eine wechselnde Zusammensetzung hat, je nachdem die Einwirkung des Kali längere oder kürzere Zeit andauerte. — Kalium greift das Bichloracetylchlorid in der Kälte nicht an, in der Wärme wird es davon unter heftiger Explosion und Abscheidung von Kohle zerstört.

Bichloracetylsulfobichlorid, vierfach gechlorter Schwefeläthyl, *Éther hydrosulfurique quadrichloré* (Regnault). Ein Product der Umwandlung des Schwefeläthyls durch Einwirkung von Chlor, von Regnault zuerst dargestellt; seine Zusammensetzung ist



$\left(C_2\left\{\begin{matrix}H\\ Cl_2\end{matrix}\right.\right)C_2\left\{\begin{matrix}S\\ Cl_2\end{matrix}\right\}$.

Einfach Schwefeläthyl wird vom Chlor so lebhaft angegriffen, dass es sich entzündet, wenn man es in eine mit Chlor gefüllte Flasche tröpfelt. Regnault bringt daher zuerst das Schwefeläthyl auf den Boden einer trockenen Flasche und leitet dann das Chlor hinzu, welches unter Entwickelung von salzsauren Dämpfen rasch absorbirt wird. Sobald die Farbe des Chlors verschwunden ist, wird die Flasche jedesmal aufs Neue mit Chlor gefüllt und einem immer intensiveren Lichte ausgesetzt. Das Schwefeläthyl verwandelt sich dabei zuletzt in eine gelbe ölartige Flüssigkeit von unerträglich stinkendem fest haftenden Geruch, welche nach 24stündigem Stehen im Vacuum über concentrirter Kalilauge die obige Zusammensetzung und ein specif. Gewicht von 1,673 bei 24°C. besitzt; sie siedet bei ungefähr 160°C., aber erleidet dabei eine partielle Zersetzung, weshalb ihre Dampfdichte nicht ermittelt werden konnte. Durch fortgesetzte Einwirkung des Chlors wird ihr ohne Zweifel auch das letzte Wasserstoffäquivalent entzogen werden können. Ein Acetylsulfobichlorid, $(C_2H_3)\,C_2\left\{\begin{matrix}S\\ Cl_2\end{matrix}\right\}$ und Chloracetylsulfobichlorid $\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\ Cl\end{matrix}\right.\right)C_2\left\{\begin{matrix}S\\ Cl_2\end{matrix}\right\}$ sind nicht bekannt.

Trichloracetyl $(C_2Cl_3)C_2$.

Dieses hypothetische Radical enthält als Paarling Trichlormethyl. Zu den Verbindungen desselben können die beiden Chlorkohlenstoffe, das Kohlenchlorid (CCl) und das Kohlensesquichlorid $(C_2\,Cl_3)$, gerechnet werden; wir haben dann folgende Acetylverbindungen:

Trichloracetyloxyd . . . . $(C_2\,Cl)C_2, O$ = Chloroxethose,
Trichloracetylchlorür . . . . . $(C_2\,Cl_3)\,C_2, Cl$ = Kohlenchlorid,
Trichloracetylchlorid . . . . . $(C_2\,Cl_3)\,C_2, Cl_3$ = Kohlensesquichlorid,
Trichloracetyloxybichlorid . . $(C_2Cl_3)C_2,\left\{\begin{matrix}O\\ Cl_2\end{matrix}\right\}$ = Perchloräther,

Trichloracetyloxybibromid . . $(C_2 Gl_3)C_2 \left\{ \begin{matrix} O \\ Br_2 \end{matrix} \right\}$ = Chloroxethosebromid,
Trichloracetyl-Nitryl . . . . . $(C_2 Gl_3)C_2 N$ = Trichloracetonitril, identisch mit Trichlormethylcyanid.

Trichloracetylchlorid? $(C_2Gl_3)C_2, Gl_3$. Der Zusammensetzung nach könnte das Kohlensesquichlorid als ein Chlorid des Trichloracetyls angesehen werden; ob dieser Körper Acetyl enthält, ist zur Zeit noch nicht erwiesen; die Aehnlichkeit, welche er in manchen Beziehungen mit eigentlichen Acetylverbindungen zeigt, lassen dies nicht als unmöglich erscheinen (vergl. unten Trichloracetylbichlorid).

Trichloracetylchlorür: $(C_2 Gl_3)C_2, Gl$. Das Trichloracetyloxyd (s. d. Art.) bietet seiner Entstehungsweise und seinen Eigenschaften nach Aehnlichkeit mit dem Kohlenstoffchlorid (CGl), daher ist dieser letztere Körper möglicherweise das diesem Oxyd entsprechende Chlorid.

Trichloracetyl-Nitril, Trichloracetonitril, $(C_2 Gl_3)C_2 N$ ist identisch mit Trichlormethylcyanid (s. d. Art.).

Trichloracetyloxybibromid, Chloroxethosebromid. Dieser Körper ist von Malaguti entdeckt und als Chloroxethosebromid bezeichnet; seine Zusammensetzung giebt die Formel $(C_2 Gl_3)C_2, \left\{ \begin{matrix} O \\ Br_2 \end{matrix} \right\}$. Er entsteht durch unmittelbare Vereinigung des Trichloracetyloxyds mit Brom, wenn sie zusammen den Sonnenstrahlen ausgesetzt werden. Das Trichloracetyloxyd verwandelt sich dabei allmälig in eine krystallinische Masse, welche in Alkohol gelöst beim Verdunsten desselben Krystalle liefert von der Form des Trichloracetyloxybichlorids und Kohlensesquichlorids. Sie sind in Wasser unlöslich, haben ein specifisches Gewicht von 2,5 bei 18° C., schmelzen bei 96° C., und zersetzen sich, bis 180° C. erhitzt, in Brom und Trichloracetyloxyd. Die nämliche Wirkung bringt eine weingeistige Kalilösung hervor, wie überhaupt das Trichloracetyloxybibromid mit der entsprechenden Chlorverbindung die grösste Aehnlichkeit besitzt.

Trichloracetyloxybichlorid, Perchloräther, *Éther perchloruré* von Regnault, Oxal-Aci-Quinquechlorid (Berzelius), Chloroxethosechlorid, *Chlorure de Chloroxethose* (Malaguti).

Diese von Regnault[1]) 1834 entdeckte und später auch von Malaguti[2]) untersuchte Verbindung hat die Formel $(C_2 Gl_3)C_2 \left\{ \begin{matrix} O \\ Gl_2 \end{matrix} \right\}$. Sie ist das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Aethyloxyd.

Acetyloxybichlorid in einer geräumigen mit trockenem Chlorgas gefüllten Flasche den directen Sonnenstrahlen ausgesetzt, verwandelt sich unter Bildung von Salzsäuregas in einen festen weissen krystallinischen Körper, den sogenannten Perchloräther, welcher, durch Pressen zwischen Fliesspapier gereinigt, im Aeusseren mit dem Kohlensesquichlorid grosse Aehnlichkeit besitzt. In der Regel bilden sich gleich-

---

[1]) Annal. de chim. et phys. [2.] T. LXXI, p. 392. — Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XXXII, S. 26.

[2]) Compt. rend. de l'acad. T. XIX, p. 577; T. XXI, p. 749. — Annal. de chim. et phys. [3.] T. XVI, p. 5. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 268.

zeitig Kohlensesquichlorid und der mit dem Namen Chloraldehyd belegte Körper, welche als Zersetzungsproducte des Perchloräthers angesehen werden müssen. Malaguti glaubt gefunden zu haben, dass dieselben in geringerer Menge auftreten, wenn man die Darstellung in der kälteren Jahreszeit vornimmt und dazu ein anhaltendes directes Sonnenlicht benutzt.

Zur weiteren Reinigung werden die Krystalle in siedendem Alkohol bis zur Sättigung desselben gelöst; beim Erkalten scheiden sich daraus zuerst ölartige, später festwerdende Tropfen ab, zuletzt erscheinen krystallinische Schuppen, welche die Substanz im reinsten Zustande sind (Regnault).

Das Trichloracetyloxybichlorid ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und schiesst in kleinen dem Kohlensesquichlorid ähnlichen Krystallen an, welche bei 69° C. schmelzen. Einmal geschmolzen erhält es sich auch bei einer weit unterhalb seines Schmelzpunktes herabsinkenden Temperatur lange Zeit flüssig, ehe es wieder erstarrt. Malaguti beobachtete reguläre Octaëder von 1,900 specif. Gewichte bei 14,5° C. Es besitzt einen dem Kohlensesquichlorid ähnlichen und zugleich an Chloral erinnernden starken Geruch, kann aber bis 280° C. erhitzt werden, ohne zu sieden. Bei 300° C. zerfällt es in Folge einer Umsetzung seiner Elemente in nahezu gleiche Theile Trichloracetoxylchlorid (Chloraldehyd s. d. S. 98), und Kohlensesquichlorid.

Der Perchloräther zeichnet sich übrigens durch eine grosse Beständigkeit aus und besitzt eine mehrseitige Analogie mit dem Kohlensesquichlorid. Ungeachtet seines bedeutenden Chlorgehaltes übt wässerige Kalilauge nicht die mindeste Einwirkung darauf aus, auch von alkoholischer Kalilösung wird es nur langsam angegriffen. Unter Abscheidung von Chlorkalium destillirt mit dem Alkohol eine flüssige Verbindung (Chloroform?) über, welche durch Wasser daraus abgeschieden werden kann. In der Mutterlauge wurde von Malaguti Ameisensäure gefunden. Wahrscheinlich entsteht hierbei zunächst Chlorkalium und Chloressigsäure, $[(C_2 Cl_3) C_2 \left\{ \begin{matrix} O \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} + 3 KO = 2 . KCl + KO . (C_2 Cl_3) C_2 O_2, O]$, welche sogleich weiter zerlegt wird in Kohlensäure und Formylchlorid, wovon letzteres unter dem Einfluss des Kalis wiederum zum Theil in Ameisensäure übergeht.

Ammoniakgas ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung auf den Perchloräther; erst wenn man ihn darin bis 300° C. erhitzt, zersetzt sich das hierbei entstehende Trichloracetoxylchlorid damit in Chlorammonium und Trichloracetoxylamid (Chloracetamid s. d. S. 96). Concentrirte Schwefelsäure bewirkt beim Erwärmen bis 240° C. die Bildung von Chloraldehyd und von stechenden salzsäurehaltigen Dämpfen. Kalium wirkt erst bei 300° C. darauf ein und veranlasst eine heftige Verpuffung und gänzliche Zersetzung.

Sehr beachtenswerth ist das Verhalten des Perchloräthers gegen eine weingeistige Lösung von einfach Schwefelkalium, wegen der Aehnlichkeit, welche diese Zersetzung mit der des Kohlensesquichlorids hat. Es bildet sich dabei unter Abscheidung von Chlorkalium und Schwefel eine chlorärmere Verbindung, Trichloracetyloxyd, $(C_2 Cl_3) C_2 O$ (s. d. unten), welche im Sonnenlichte mit Chlorgas in Berührung die beiden Chloräquivalente wiederum aufnimmt und den ursprünglichen Körper reproducirt. Dieses Verhalten hat Malaguti zu der Annahme eines

Radicals $C_4 Cl_3 O$ veranlasst, welches er Chloroxethose nennt, als dessen Chlorid, Chloroxethosechlorid, er den Perchloräther betrachtet. Der Chloroxethose entspricht, nach Malaguti's Vorstellung, ein anderes sauerstofffreies Radical, Chlorethose, $C_4 Cl_4$ (Kohlenchlorür), welches im Sonnenlichte ebenfalls 2 Aeq. Chlor oder Brom aufnimmt und damit das Chlorethosechlorid, $C_4 Cl_4, Cl_2$ ($= C_2 Cl_3$ Kohlensesquichlorid), erzeugt, welches bekanntlich durch Schwefelkalium eine der obigen ganz analoge Reduction erfährt. Diese gegenseitigen Beziehungen des Perchloräthers und Kohlensesquichlorids zur Chloroxethose und dem Kohlenchlorür geben allerdings der Vermuthung Raum, dass das Kohlensesquichlorid das Chlorid des Trichloracetyls $= (C_2 Cl_3) C_2, Cl_3$, das Kohlenchlorür das Chlorür desselben Radicals $= (C_2 Cl_3) C_2, Cl$ sei, eine Hypothese, welche auch noch in anderen Umständen, besonders in dem specifischen Gewichte jener Körper im gasförmigen Zustande Unterstützung findet. Fernere Untersuchungen müssen über diese Frage entscheiden.

Eine dritte Ansicht über die Constitution des Perchloräthers ist die von Berzelius, welcher ihn nach Analogie des chromsauren Chromsuperchlorids als eine Verbindung von 1 Aeq. Oxalsäure mit 5 Aeq. Kohlensesquichlorid $= 5 C_2 Cl_3, C_2 O_3$ betrachtet.

Die Entdeckung des Perchloräthers hat wesentlich dazu beigetragen, die Unhaltbarkeit der Substitutionstheorie in ihrem ursprünglichen weitesten Umfange darzuthun, und unsere Ansichten über den Substitutionsprocess zu läutern. Nur eine oberflächliche Kenntniss der Eigenschaften jenes Körpers konnte die Anhänger der Substitutionstheorie die Ueberzeugung gewinnen lassen, dass der Perchloräther eine dem Aether gleiche Constitution besitze, dass er Aethyloxyd sei, worin Chlor die Stelle des Wasserstoffs vertrete. Malaguti, welcher Anfangs diese Ansicht theilte, hat sie später durch seine eigenen umfassenden Untersuchungen über die gechlorten Aether selbst gründlich widerlegt. Der Perchloräther ist freilich durch Substitution aus dem Aether entstanden, allein der generelle Charakter desselben ist dabei nicht ungeändert geblieben, wie dies jene Theorie voraussetzt; der Aether ist vielmehr in eine Verbindung der Acetylreihe übergegangen. Die Möglichkeit der Substitutionen im eigentlichen oder engeren Sinn, das heisst derjenigen, wo die charakteristischen chemischen Eigenschaften einer Verbindung durch Substitution nicht verändert werden, und wo die Gruppirung ihrer Atome im Wesentlichen dieselbe bleibt, ist daher beschränkt; die Fälle sind bei Weitem nicht so allgemein, als die Vertreter der ursprünglichen Lehre anfänglich annahmen.

Trichloracetyloxyd, Chloroxethose (Malaguti), Oxal-Oxy-Trichlorür (Berzelius). Die rationelle Formel der Verbindung ist $(C_2 Cl_3) C_2, O$. Berzelius bezeichnet sie als $3(C_2 Cl_2) . C_2 O_3$.

Sie entsteht aus dem Trichloracetyloxybichlorid durch Entziehung von 2 Aeq. Chlor vermittelst Schwefelkalium. Malaguti schreibt zur Darstellung des Körpers folgendes Verfahren vor: Eine Auflösung von 3 Thln. einfach Schwefelkalium in der vierfachen Gewichtsmenge Alkohol von 95° C. wird mit 1 Thl. Trichloracetyloxybichlorid zum Sieden erhitzt. Dabei scheidet sich Chlorkalium aus und nach dem Erkalten setzen sich aus der rothbraunen Flüssigkeit Schwefelkrystalle ab. Die davon abgegossene klare Lösung wird mit Wasser vermischt, welches das Trichloracetyloxyd als ein gelbes gewürzhaft riechendes

Oel niederschlägt. Da dasselbe in der Regel noch unzersetzten Perchloräther enthält, so ist es zweckmässig, dieselbe Operation damit zu wiederholen. Es wird alsdann durch successive Behandlung mit Kali und Salpetersäure vom darin gelösten Schwefel und einer anderen knoblauchartig riechenden Materie befreit, darauf mit vielem Wasser gewaschen, im Vacuum getrocknet und einige Male rectificirt, dann noch einmal gewaschen und wieder getrocknet.

Das auf diese Weise gereinigte Trichloracetyloxyd bildet eine klare farblose Flüssigkeit von angenehmem, dem des ätherischen Oeles der *Spiraea Ulmaria* ähnlichem Geruch und süssem Geschmack. Es ist in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich, besitzt ein specif. Gewicht von 1,654 bei 21° C. und siedet bei 210° C. unter schwacher Färbung. Aetzkali und Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke sind ohne Einwirkung darauf, aber durch concentrirte Salpetersäure von 1,5 wird es unter Bildung von Kohlensäure zersetzt. Längere Zeit der Luft ausgesetzt verschwindet allmälig sein angenehmer Geruch; es wird sauer und rauchend, und muss daher unter Wasser aufbewahrt werden. Mit trockenem Chlorgas dem Sonnenlichte ausgesetzt, nimmt es wieder 2 Aeq. desselben auf und verwandelt sich in Krystalle von Trichloracetyloxybichlorid. *(H. K.) Fe.*

Achach syn. mit Haschisch (s. d. Art.), dem berauschenden Extract aus *Cannabis indica*.

Achat (Agat. — *Achates.* — *Agathe*). Ein wesentlich aus Kieselerde bestehendes und schicht- oder stellenweise mannigfach gefärbtes Mineral, das meistens in Kugelgestalt die Blasenräume von Mandelsteinen ausfüllt, auf Gängen in Gneiss und Porphyr vorkommt und sich auch als Geschiebe findet.

Die Achatkugeln bestehen aus concentrischen Lagen mehrerer an Farbe, Durchsichtigkeit u. s. w. verschiedener Arten von Chalcedon, die sich successiv auf die Wände jener Blasenräume abgesetzt haben, und häufig in ihrer Mitte noch eine Höhlung einschliessen, die zur Bildung von Quarzkrystallen und nierenförmigen oder tropfsteinartigen Gestalten von Chalcedon Anlass gegeben hat. In der Regel betrachtet man den Achat als ein Gemenge von Chalcedon, Carneol, Hornstein, Jaspis, Feuerstein, Heliotrop u. s. w., Mineralien, die, nach Ansicht einiger Mineralogen, sämmtlich nur zusammengesetzte Varietäten des (wasserfreien) Quarzes sind, deren Verschiedenheit hauptsächlich in der Grösse und Reinheit der kleinen und unvollkommen ausgebildeten Individuen beruht. Das mannigfaltige und zuweilen sehr schöne Ansehen, welches der Achat durch seine verschieden gefärbten und geformten Zonen bekommt, ist Veranlassung, dass er häufig geschliffen, polirt und als Schmuckstein zu verschiedenen Zwecken angewandt wird. Zu Oberstein in der Rheinpfalz, wo sich besonders schöne und grosse Achate finden, werden daraus Mörser, Schalen, Teller u. s. w. geschliffen. Die verschiedene Form der farbigen Zonen hat zur Unterscheidung von Stern-, Band-, Trümmer-, Festungs-, Landschaftsachat u. s. w. Veranlassung gegeben. Was man dagegen isländischen Achat nennt, ist Obsidian. Der Name Achat soll von dem Flusse Achates (jetzt Dirillo oder Cantera) in Sicilien abstammen, an dessen Ufer dies Mineral angeblich zuerst gefunden worden ist.

Der Achat besitzt die Eigenschaft, wenn er mit Oel geschliffen

oder gekocht worden ist, sich bei Erhitzung mit concentrirter Schwefelsäure in einigen Schichten schwarz zu färben, während andere ihre natürliche Farbe behalten oder weisser werden, wodurch denn ein sehr angenehmer Contrast hervorgerufen wird. Diese Schwärzung beruht auf einer Verkohlung des in die ersteren Schichten eingedrungenen Oels, wie es unter Anderem die dabei stattfindende Entbindung von schwefliger Säure beweist. Das Verfahren, den Achat auf diese Weise zu färben, ist lange Zeit in Indien und Deutschland ein Geheimniss der Steinschleifer gewesen, bis Mac Culloch zeigte, worauf es beruht. Demselben verdankt man auch den Aufschluss über die ebenfalls lange in Indien üblich gewesene Kunst, Achat und Carneol mit sehr feinen weissen Linien zu verzieren; sie besteht nach ihm darin, dass man den Stein mit einer Lage kohlensauren Natrons überzieht und damit in einem Ofen unter einer Muffel glüht. Es bildet sich dadurch ein weisses, trübes Email, das eben so hart ist als der Stein, und zuweilen mit Glück zur Verfertigung von Kameen angewandt worden ist. Bei dem Carneol, einem nur in Farbe, Zeichnung und anderen unwesentlichen Dingen vom Achat verschiedenen Minerale, hat übrigens schon Dufay im ersten Drittel des vorigen Jahrhunderts die Erfahrung gemacht, dass man ihm durch Glühen mit einem Eisenoxyd enthaltenden Kitt beliebige Zeichnungen geben könne, da die damit bekleideten Stellen weiss werden. Diese Entfärbung rührt, wie neuerdings Gaultier de Claubry gezeigt hat, davon her, dass der Färbestoff des Carneols organischer Natur ist, und durch das Eisenoxyd in der Hitze verbrannt wird; als derselbe gepulverten Carneol mit Kupferoxyd in einer Porcellanröhre glühte, bekam er eine beträchtliche Menge Kohlensäure. Der Feuerstein, der Rosenquarz und einige andere hierher gehörige Minerale sind bekanntlich auch durch organische Stoffe gefärbt. *P.*

Achillea millefolium. Zanon hat aus dem Kraut der Schafgarbe zwei Körper dargestellt, die er als Achillein und Achilleasäure (s. d. Art.) bezeichnet. Way und Ogston haben die Asche des Krautes bestimmt, 100 Thle. trockenes Kraut hinterliessen 13,45 Thle. Asche; diese enthält in 100:

30,37	Kali,
13,40	Kalk,
3,01	Magnesia,
0,21	Eisenoxyd,
2,44	Schwefelsäure,
9,92	Kieselsäure,
9,36	Kohlensäure,
7,13	Phosphorsäure,
20,49	Chlorkalium,
3,63	Chlornatrium,

Fe.

Achilleasäure, von Zanon[1]) beschrieben, eine in der Schafgarbe (*Achillea millefolium*) vorkommende, wenig untersuchte Säure von unbekannter Zusammensetzung, wie L. Gmelin mit Grund vermuthet, unreine Aepfelsäure. Sie soll auf folgende Weise daraus erhalten werden: Ein starkes Decoct von dem Kraute der Schafgarbe wird bis zur

[1]) Annal. d. Chem. Bd. LVIII, S. 81.

Hälfte eingedampft, filtrirt und darauf mit essigsaurem Blei versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Dieser wird gehörig ausgewaschen, im Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die abfiltrirte durch Verdunsten im Wasserbade vom Schwefelwasserstoff befreite stark saure, grün gefärbte Flüssigkeit, welche noch Kalk enthält, wird mit kohlensaurem Kali neutralisirt, aufgekocht und vom kohlensauren Kalk abfiltrirt. Durch Behandlung dieser Lösung des Kalisalzes mit Kohle, welche zuvor mit Schwefelwasserstoffwasser digerirt ist, kann der aufgelöste grüne Farbstoff abgeschieden werden. Um daraus die freie Säure zu gewinnen, wird sie zunächst an Bleioxyd gebunden, und der wohl ausgewaschene Niederschlag wie oben durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Durch Verdunsten der abfiltrirten sauren Lösung kann sie bis zu einem specifischen Gewichte von 1,015 gebracht werden. Sie ist in diesem Zustande völlig farblos, färbt sich aber, wenn man sie weiter abzudampfen versucht. In flachen Schalen der Luft ausgesetzt krystallisirt daraus die Säure in klaren vierseitigen Prismen. Sie ist geruchlos, besitzt einen stark sauren Geschmack, röthet Lackmus; sie bedarf 2 Thle. Wasser von 12,5° C. zur Auflösung.

Die achilleasauren Salze, durch Neutralisation der Säure mit den Basen oder kohlensauren Basen gewonnen, reagiren neutral, die der Alkalien haben einen salzigen Geschmack, sind in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Sie werden alle durch essigsaures Bleioxyd gefällt, während die freie Säure nur mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag erzeugt. Das Kali-, Natron- und Kalksalz krystallisiren in mehr oder weniger deutlichen Formen, das Ammoniak- und Magnesiasalz trocknen zu einer amorphen Masse ein. Das Chininsalz soll in schönen sternförmig gruppirten Krystallen erhalten werden, wenn man die wässerige Lösung mit Alkohol vermischt, damit aufkocht und langsam erkalten lässt, wobei die Flüssigkeit sich ganz mit jenen Krystallen erfüllt; es besitzt einen bitteren Geschmack und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. *(H. K.) Fe.*

Achillein[1]), eine bittere extractartige Materie, von unbekannter Zusammensetzung, welche in der Schafgarbe (*Achillea millefolium*) enthalten ist; von Zanon beschrieben, aber nicht genauer untersucht. Ein starkes Decoct von dem im September gesammelten Kraute der Pflanze wird zur Neutralisation der freien Säure mit Kalkmilch gesättigt, durch Thierkohle entfärbt, und die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Dieses Extract wird darauf mit absolutem Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung filtrirt und durch Destillation von Alkohol befreit, der trockene Rückstand im Wasser gelöst uud dieses wiederum im Wasserbade abgedampft. Es bleibt eine harte extractartige Masse von gelbbrauner Farbe, eigenthümlichem Geruch und bitterem Geschmack zurück, welche das reine Achillein sein soll. Es zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und erweicht, löst sich leicht im Wasser mit goldgelber Farbe, färbt Lackmuspapier nicht. Von Alkohol wird es nicht in der Kälte, aber in der Siedhitze gelöst. Auch in Aether ist es an und für sich unlöslich, doch ertheilen einige Tropfen irgend einer Säure dem Achillein die Eigenschaft, sich leicht in Aether zu lösen, und daraus durch Alkohol oder Wasser nicht wieder gefällt zu

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVIII, S. 26.

werden. Chlor zerstört die Farbe der in Wasser gelösten Substa augenblicklich. Auch Ammoniak löst es auf; wird diese Lösung d Luft ausgesetzt, bis das Ammoniak verdunstet ist, so fällt daraus ei flockige Masse nieder, welche im Wasser schwerer löslich ist, als Achi lein. Es soll sich mit Vortheil gegen Fieber anwenden lassen.

(H. K.) Fe.

Achioti syn. für Orlean (s. erste Auflage des Handwörte buchs, Bd. V, S. 739).

Achirit ist syn. mit Dioptas (s. d. Art.).

Achmit s. Akmit.

Achroman, und Achromanwasserstoffsäure (von χρῶμα, die Farb und dem *Alpha privati vum*) nannte Berzeliu die von Jameson als Schwefelmellon und Schwefelmellonwasserstoff säure benannten Verbindungen, weil das Radical im Gegensatz zum ver wandten Rhodan und anderen Körpern dieser Classe nur farblose Ver bindungen liefert. Der Name von Berzelius ist nicht gebräuchlich geworden (s. Berzelius' Jahresber. Bd. XXVII, S. 66). *Fe.*

Achtarandit, ein von Breithaupt so benanntes problematisches Mineral, welches bisher nur in zersetzten Krystallen — Trigondodekaëdern — gefunden wurde, die in Begleitung des Vesuvian von Vilui (Viluit) vorkommen. Möglicherweise rühren dieselben von Helvin her. *Th. S.*

Aci-Bromide, Aci-Sulfide etc. nennt Berzelius die den Aci-Chloriden entsprechenden Verbindungen der Sauerstoffsäuren mit dem ihrer Oxydationsstufe correspondirenden Bromid, Sulfid etc. desselben Radicals (s. unten Aci-Chloride). *Fe.*

Aci-Chloride. Nach Analogie der basischen Chloride vereinigen sich auch Säuren mit den derselben Oxydationsstufe entsprechenden Chloriden zu eigenthümlichen Chlorverbindungen, welche Berzelius unter dem allgemeinen Ausdruck „Aci-Chloride“ zusammenfasst, und die durch Anhängung der Endung Aci-Chlorid, Aci-Bichlorid, Biaci-Chlorid u. s. w. an den Namen des betreffenden Radicals unterschieden werden, je nachdem ein, zwei, drei oder mehr Atome der Säure mit einem oder mehreren Atomen des Chlorids verbunden sind. So bezeichnet Kohlen-Aci-Chlorid die unter dem Namen Phosgengas bekannte Verbindung von 1 Aeq. Kohlensäure mit 1 Aeq. Kohlensuperchlorid, ferner Chrom-Biaci-Chlorid eine Verbindung von 2 Aeq. Chromsäure mit 1 Aeq. Chromsuperchlorid, endlich Oxal-Aci-Quinquechlorid eine Verbindung von 1 Aeq. Oxalsäure mit 5 Aeq. Kohlensesquichlorid.

Nach Berzelius hat man hauptsächlich zwei Arten der Aci-Chloride zu unterscheiden. Die eine Classe enthält das Chlorid nach Art der Salze wie eine Basis mit der Säure verbunden; die meisten dieser Verbindungen sind wasserfrei und werden durch Wasser oder Alkalien in der Regel in der Weise zersetzt, dass das Chlorid sein Chlor gegen Sauerstoff austauscht und sich dann in die entsprechende Sauerstoffsäure verwandelt. Bekannte Beispiele der Art sind das schon genannte Chrom-Biaci-Chlorid, das Schwefel-Biaci-Chlorid, *Kohlen-*

Aci-Chlorid u. s. w. — Die zweite Classe der Aci-Chloride ist dadurch charakterisirt, dass sie die Chlorverbindung mehr wie einen Paarling mit der Säure verbunden enthält. Sie werden daher nicht durch Wasser und die meisten auch nicht durch Alkalien zersetzt. Die dahin gehörenden Verbindungen sind wiederum zweifacher Art; bei den einen sind die sauren Eigenschaften der Säure durch Aufnahme des Paarlings nicht geändert, wie beim Oxal-Aci-Chlorid, $C_2 Cl_3 . C_2 O_3$ (der Chloressigsäure). Die anderen sind neutrale indifferente Körper; als Prototypen dieser letzten Art können das Oxal-Aci-Quinquechlorid, $5 C_2 Cl_3 . C_2 O_3$ (Perchloräther), und das Oxal-Aci-Trichlorür, $3 C_2 Cl_2 . C_2 O_3$ (Malaguti's Chloroxethose), angesehen werden.

Die Ansichten der Chemiker über die chemische Constitution der obigen von Berzelius als Aci-Chloride betrachteten Verbindungen sind getheilt. Viele sehen sie als wahre Oxyde an, in denen ein oder mehrere Aequivalente Sauerstoff durch eben so viele Chloräquivalente vertreten sind. Dieser Vorstellungsweise zufolge würde das Kohlen-Aci-Chlorid eine der Kohlensäure analog zusammengesetzte Verbindung sein, die anstatt 1 Aeq. Sauerstoff 1 Aeq. Chlor enthält, und ihrer rationellen Zusammensetzung die Formel $C \left\{ \begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix} \right\}$ entsprechen. Auf gleiche Weise lässt sich die Zusammensetzung des Chrom-Biaci-Chlorids durch die rationelle Formel $Cr \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ Cl \end{matrix} \right\}$, die des Acetyl-Aci-Bichlorids durch $(C_2 H_3) C_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ Cl \end{matrix} \right\}$ ausdrücken. Man hat sie daher mit dem Namen Oxychloride bezeichnet.

Gegen diese unstreitig weit einfachere Betrachtungsweise sind von Berzelius (Lehrbuch der Chemie, fünfte Aufl. Bd. I, S. 490) Einwände mehrfacher Art erhoben, und es ist dadurch dieser Gegenstand zu einer Streitfrage geworden, welche gegenwärtig noch nicht als entschieden angesehen werden kann, wenn schon eine grössere Summe von Argumenten die letztere Ansicht zu unterstützen scheint. Vielleicht liegt auch hier die Wahrheit in der Mitte, und wahrscheinlich wird man sich in Zukunft dahin einigen, dass beide Verbindungsarten, die der Aci-Chloride sowohl wie die der Oxychloride neben einander bestehen. Als wahre Aci-Chloride dürften das kakodylsaure Kakodylsuperchlorid, $Kd Cl_3 . 2 Kd O_3 + 6$ aq., und einige wenige andere, als Oxychloride dagegen die meisten der durch Wasser und Alkalien so leicht in die entsprechenden Säuren zerlegbaren wasserfreien Verbindungen zu betrachten sein, denen das Chrombioxychlorid, Acetyloxybichlorid und andere angehören.

Gegen die Existenz solcher Oxychloride überhaupt ist von Berzelius der Einwand erhoben, dass das Chrombioxychlorid und ähnliche zusammengesetzte Verbindungen sich nicht mit Basen zu Salzen vereinigen, und nicht die Eigenschaften der Säuren besitzen, die sie zeigen müssten, wenn das Chlor darin wirklich die Rolle des Sauerstoffs spielte. Wenn man indess die merkwürdigen Substitutionserscheinungen ins Auge fasst, denen wir bei den organischen Verbindungen so häufig begegnen, so findet sich, dass überall, und selbst da, wo der chemische Charakter der einzelnen Elemente so sehr in den Hintergrund tritt, wie es bei den Paarlingen der organischen Radicale meistens der Fall ist, die Substitutionsproducte in ihrem chemischen Ver-

halten von der primären Verbindung mehr oder weniger abweich Wie wenig z. B. die Basicität des Anilins von der die durch Brom setzbaren Wasserstoffäquivalente enthaltenden Atomgruppe abhängig i ergiebt sich eben daraus, dass dem Anilin seine basischen Eigensch ten erhalten werden, selbst wenn 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 A Brom substituirt sind; aber dennoch vermag auch hier das Brom ni ganz die Rolle des Wasserstoffs zu spielen; der Einfluss seines cher schen Charakters macht sich selbst hier geltend, indem schon das I bromanilin eine schwächere Basis ist als das Bromanilin, das Tribro anilin gar keine basischen Eigenschaften mehr besitzt. Es kann dah nicht befremden, dass in den Fällen, wo ein solches Element, wenn den Charakter einer Verbindung in dem Maasse bedingt, wie das dri Sauerstoffatom der Schwefelsäure, durch ein anderes, z. B. Chlor, ve treten wird, beide Verbindungen so verschieden sind, wie das Schw felbioxychlorid von der Schwefelsäure oder das Kohlenoxychlorid vo der Kohlensäure. Uebrigens liefert die von Wurtz entdeckte Schw felphosphorsäure, $3\,HO\,.\,P\left\{\begin{matrix}S_2\\O_3\end{matrix}\right\}$, auch davon ein Beispiel, dass die Ac dität und Sättigungscapacität einer Säure nicht nothwendig durch so che Vertretungen vernichtet werden; denn jene Schwefelphosphorsäu sättigt gleich der normalen Phosphorsäure 3 At. Basis, obschon si 2 Aeq. Sauerstoff durch 2 Aeq. Schwefel substituirt enthält.

Ein zweites Argument gegen die Annahme von Oxychloriden is der Zusammensetzung des Schwefel-Quinquaci-Chlorids, $S\,Cl_3\,.\,5\,SO_3$ entnommen, für welche Verbindung Berzelius eine ähnliche Betrach tungsweise, als der Formel des Schwefelbioxychlorids zu Grunde lieg nicht für anwendbar hält. Seine Zusammensetzung dürfte indessen in der Formel $S\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right\}.\,SO_3$ einen viel einfacheren Ausdruck finden der zugleich seiner Entstehung aus Chlorschwefel und Schwefelsäure eine durchaus ungezwungene und völlig befriedigende Erklärung ver leiht. Die von Rose entdeckte Verbindung, welche man durch Ein wirkung von wasserfreier Schwefelsäure in der Kälte auf Chlorkalium erhält, und welche man nach der Formel $K\,Cl\,.\,2\,SO_3$ zusammenge setzt betrachtet hat, kann als das Kalisalz jener Schwefelbioxychlorid-Schwefelsäure $= KO\,.\,S\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right\}.\,SO_3$ angesehen werden.

Berzelius führt ferner bei Begründung seiner Ansichten über die rationelle Zusammensetzung der Aci-Chloride als Hauptstütze die Thatsache an, dass in dem Chrom-Biaci-Chlorid das Chromsuperchlorid durch andere Chlorverbindungen ersetzt werden kann, und stützt sich dabei auf das von Peligot entdeckte Kalisalz, welches man durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf eine Lösung von zweifach chromsaurem Kali krystallisirt erhält, und welches sich als eine Verbindung von 1 At. Chlorkalium mit 2 At. Chromsäure betrachten lässt. Die vermuthete Analogie ergiebt sich durch folgende Zusammenstellung ihrer rationellen Formeln:

$Cr\,Cl_3\,.\,2\,Cr\,O_3$ — Chrom-Biaci-Chlorid,
$K\,Cl\,.\,2\,Cr\,O_3$ — zweifach chromsaures Chlorkalium.

Dieser Vorstellungsweise und den über die Constitution des Chrom-Biaci-Chlorids daraus hergeleiteten Folgerungen stellt sich indessen die Unwahrscheinlichkeit der Annahme entgegen, dass Chromsuperchlorid

und Chlorkalium einander vertreten können. Ferner ist es weder gelungen, das zweifach chromsaure Chlorkalium aus dem Chrom-Biaci-Chlorid direct herzustellen, noch liegt ausser jener supponirten Zusammensetzung eine andere Thatsache vor, welche auf eine derartige Beziehung zwischen beiden schliessen lässt. Endlich ist es schwierig zu verstehen, wie 2 Aeq. einer so starken Säure, wie die Chromsäure, sich mit einem neutralen Salze zu einer abermals neutralen Verbindung vereinigen mögen. Diesen Erwägungen gegenüber gewinnt die Vorstellung, dass das Salz von Peligot ein Kaliumoxydsalz sei, dessen Säure aus Chrombioxychlorid mit Chromsäure gepaart bestehe $= KO . \left(Cr\begin{Bmatrix}O_2\\ Cl\end{Bmatrix}\right)CrO_3$, umso mehr an Wahrscheinlichkeit, als sie nicht nur die Entstehungs- und Zersetzungsweise desselben auf die einfachste Weise ohne Schwierigkeiten interpretirt, sondern auch alle jene Bedenken vollständig beseitigt. Die Chrombioxychlorid-Chromsäure findet einerseits ein Analogon in der Oxaminsäure, wenn man deren Zusammensetzung durch die rationelle Formel $\left(C_2\begin{Bmatrix}O_2\\ Ad\end{Bmatrix}\right)C_2O_3$ ausdrückt, andererseits reiht sich ihr noch die bereits erwähnte Rose'sche Verbindung $KO.\left(S\begin{Bmatrix}O_2\\ Cl\end{Bmatrix}\right)SO_3$ an.

Eine andere Schwierigkeit liegt bei der Annahme dieser Art von Aci-Chloriden in der Entstehungsweise des Benzamids aus dem Benzoyl-Biaci-Chlorid ($C_{14}H_5Cl_3 + 2\,C_{14}H_5O_3$).

Es giebt Ansichten in der Chemie, deren Unrichtigkeit sich nicht geradezu beweisen lässt, die aber so sehr den Stempel der Unwahrscheinlichkeit an sich tragen, dass man sie gern verlässt, wenn sich eine andere, einfachere Erklärung darbietet. Dieser Vorwurf trifft im vollsten Maasse die Interpretation der Umwandlung des Benzoyl-Biaci-Chlorids durch Ammoniak in Benzamid, für welches, wie die Analogie mit dem Oxamid ausser Zweifel stellt, die rationelle Formel $C_{14}H_5\begin{Bmatrix}O_2\\ Ad\end{Bmatrix}$ oder, mit Berzelius, $Ad . C_{14}H_5O_2$ angenommen werden muss. Denn abgesehen davon, dass die Bildungsweise des Benzamids sich weit entfernt von den Metamorphosen, welche das Benzoyl-Biaci-Chlorid bei dem Uebergange in die entsprechende Schwefel- oder Cyanverbindung erleidet, so setzt dieselbe einen so complicirten und abnormen Zersetzungsprocess voraus, wie die organische Chemie gewiss kaum einen zweiten aufzuweisen hat. Betrachtet man dagegen das sogenannte Chlorbenzoyl als Benzoylbioxychlorid, so schliesst sich das Benzamid in seiner Zusammensetzung nicht nur eng an jene Verbindung an, sondern seine Entstehung bedarf auch gar keiner weiteren Erklärung mehr; die Formeln $C_{14}H_5\begin{Bmatrix}O_2\\ Cl\end{Bmatrix}$ und $C_{14}H_5\begin{Bmatrix}O_2\\ Ad\end{Bmatrix}$ allein geben über ihre gegenseitigen Beziehungen die genügendste Rechenschaft.

Schliesslich verdient hervorgehoben zu werden, dass die Natur der unlängst entdeckten Schwefelphosphorsäure, welche als dreibasische Phosphorsäure angesehen werden kann, deren Sauerstoff zu zwei Fünftel durch Schwefel vertreten ist: $3HO . P\begin{Bmatrix}S_2\\ O_3\end{Bmatrix}$, es gänzlich unmöglich macht, sie nach Art der Aci-Chloride als eine Verbindung von Phosphorsäure mit dem entsprechenden Sulfid zu betrachten. Wollte man,

dieser Betrachtungsweise folgend, die obige Formel verfünffachen, und die Zusammensetzung der Verbindung durch die Formel $2\,PS_5 \,.\, 3\,PO_5$ ausdrücken, so würde zugestanden werden müssen, dass 1 At. dieser Säure 15 At. Basis sättige, was offenbar gänzlich ausser dem Bereich der Wahrscheinlichkeit liegt.

Die zweite Classe der Aci-Chloride, welche Berzelius unterscheidet, enthält das Chlorid nicht wie eine Basis, sondern mehr wie einen Paarling mit der Sauerstoffsäure innig verbunden. Die dahin gehörenden Verbindungen sind zweifacher Art. Bei den einen sind die sauren Eigenschaften der Säure durch Aufnahme des Paarlings nicht geändert, wie bei der sogenannten Chloroxalsäure, $C_2 Cl_3 \,.\, C_2 O_3$; die anderen sind dagegen meist neutrale indifferente Körper. Als Prototypen der letzteren Art können der Perchloräther (Berzelius' Oxal-Aci-Quinquechlorid, $5\,C_2 Cl_3 \,.\, C_2 O_3$) und Malaguti's Chloroxethose, $C_4 Cl_3 O$ (Berzelius' Oxal-Oxy-Trichlorür, $3\,C_2 Cl_2 \,.\, C_2 O_2$), angesehen werden. Ueber die rationelle Zusammensetzung dieser Körperclasse sind die Ansichten fast noch mehr getheilt, wie über die erstere Art der Aci-Chloride, und es ist durch die neuesten Untersuchungen mehr als wahrscheinlich geworden, dass jene Chloroxalsäure, das Oxal-Aci-Quinquechlorid, und das Oxal-Aci-Trichlorür in ihrer chemischen Constitution denjenigen Verbindungen, woraus sie entstanden sind, viel näher stehen, als jene Betrachtungsweise anzunehmen erlaubt. Je weniger es einem Zweifel unterliegt, dass die Chloroxalsäure eine der Essigsäure analoge Zusammensetzung hat, dass sie als Sauerstoffverbindung des gepaarten chlorhaltigen Radicals $(C_2 Cl_3) C_2$ zu betrachten ist, und je bestimmter die Entstehungsweise und das chemische Verhalten des Perchloräthers und der Chloroxethose, sowie namentlich ihre verwandtschaftlichen Beziehungen zur Chloressigsäure darauf hinweisen, dass erstere das Oxybichlorid, letztere das Oxyd des nämlichen gepaarten Radicals ist, desto unsicherer und zweifelhafter wird auch die Existenz dieser zweiten Classe von Aci-Chloriden.

Berzelius nimmt ferner an, dass sich die Aci-Chloride wiederum mit den Aci-Sulfiden und anderen zu neuen chemischen Verbindungen vereinigen können; ein Beispiel der Art liefert der sogenannte *Éther chlorosulfuré*, der, nach ihm, als eine Verbindung von Acetyl-Aci-Bichlorid mit Acetyl-Aci-Bisulfid ($2\,C_4 H_3 Cl_3 \,.\, C_4 H_3 O_3 + 2\,C_4 H_3 S_3 \,.\, C_4 H_3 O_3$) betrachtet werden muss. Nach derjenigen Ansicht, welche eine Vertretung des Sauerstoffs durch Chlor, Schwefel etc. gestattet, ist jene Verbindung als Acetyloxysulfochlorid $= C_4 H_3 \left\{\begin{matrix} O \\ S \\ Cl \end{matrix}\right\}$ anzunehmen. Welche von beiden Ansichten die richtige sei, lässt sich gegenwärtig nicht entscheiden. Jedenfalls scheint die letztere, schon als die einfachere, den Vorzug zu verdienen. *(H. K.) Fe.*

Acid-Albumin s. bei Blutbilder.

Acidimetrie. Bei der vielfachen Anwendung der wasserhaltenden Säuren in der Technik hat man von jeher nach Methoden gestrebt, welche eine leicht ausführbare Bestimmung des wirklichen Gehaltes dieser Flüssigkeiten an Säure ermöglichten. Auf den ersten Anblick scheint die Ermittelung des specifischen Gewichtes durch Aräometer das einfachste Mittel zu bieten und es werden dieselben auch in

der That noch immer in der Technik am meisten zur Bestimmung der Stärke der Säuren benutzt. Aber selbst abgesehen von der geringen Genauigkeit, welche die gewöhnlichen Aräometer gestatten, und der häufig sehr ungenauen Graduirung dieser Instrumente, erlauben sie doch keine genügende Prüfung. Um dem Uebelstande zu begegnen, der dadurch entsteht, dass die Aräometer nicht direct den procentischen Säuregehalt angeben können, weil das specifische Gewicht in vielen Fällen nicht gleichmässig mit der Verdünnung abnimmt, hat man zwar Tabellen entworfen, welche die den einzelnen Aräometergraden entsprechenden Säureprocente angeben, aber zufällige oder absichtliche Verunreinigungen der Säuren mit anderen auflöslichen Körpern können dadurch natürlich nicht wahrgenommen werden, wie z. B. die Vermehrung des specif. Gewichtes der Salpetersäure durch Zusatz von salpetersaurem Natron eine häufig versuchte betrügerische Verfälschung der concentrirten Salpetersäure ist. Bei Essigsäure ist die Veränderung des specif. Gewichtes durch Zunahme um 1 Proc. an Stärke im Mittel nur 0,0034, somit so gering, dass die Fehler im Ablesen durch unbedeutende Temperaturveränderung u. s. w. oft grösser ausfallen. Die Essige im Handel sind überdies nie blosse Auflösungen von Essigsäure in reinem Wasser, sondern enthalten Salze aus dem Wasser herrührend, Extractivstoffe verschiedener Art, je nachdem sie aus Wein, Bier u. s. w. bereitet, oder Gewürze, Weinstein und dergleichen darin gelöst wurden, so dass für diese die Senkwage ganz unbrauchbar erscheint.

Aus diesen Gründen ist man darauf angewiesen, die im Handel und den Gewerben üblichsten Säuren dadurch auf ihre Stärke zu untersuchen, dass man die Menge Alkali bestimmt, welche zur Sättigung einer gegebenen Quantität derselben erforderlich ist.

Will und Fresenius benutzen dazu den von ihnen zur Prüfung des Braunsteins und der Alkalien erfundenen Apparat. Ihre Methode gründet sich darauf, dass wenn eine stärkere Säure mit überschüssigem doppelt-kohlensauren Natron oder Kali versetzt wird, durch jedes Aequivalent der zu prüfenden Säure zwei Aequivalente Kohlensäure ausgetrieben werden und in Gasform entweichen. Der entstehende Verlust wird also jedesmal zwei Aequivalente Kohlensäure für ein Aequivalent der wasserfreien geprüften Säure betragen. Man darf dann nur die Gleichung ansetzen: zwei Aequivalente Kohlensäure ($2 \times 22 = 44$) verhalten sich zu der Menge der entwichenen Kohlensäure, wie das Aequivalentgewicht der zu prüfenden Säure zu der Menge wasserfreier Säure, welche in der angewendeten verdünnten Säure enthalten war. Multiplicirt man die so gefundene Zahl mit 100 und dividirt mit der Zahl, welche die Menge der zur Prüfung angewendeten Säure angiebt, so erhält man, in Procenten ausgedrückt, die Menge der wasserfreien Säure in der geprüften Flüssigkeit. Gesetzt, man habe 15 Grm. einer wasserhaltigen Schwefelsäure abgewogen und 1,3 Grm. Kohlensäure wären entwichen, so würde man rechnen:

$$44 : 1{,}3 = 40 : x;\ x = \frac{1{,}3 \times 40}{44} = 1{,}1818.$$

Die abgewogenen 15 Grm. verdünnter Schwefelsäure hätten also 1,18 Grm. wasserfreie enthalten:

$$15 : 1{,}18 = 100 : x;\ x = \frac{1{,}18 \times 100}{15} = 7{,}87.$$

Die Säure enthielte sonach 7,87 Procent wasserfreier Säure.

Um bei diesem Verfahren der Rechnung ganz überhoben zu sein und durch das Gewicht der entwichenen Kohlensäure direct den Procentgehalt der zu prüfenden Säure an wasserfreier ausgedrückt zu erhalten, darf man nur folgende Gewichtsmengen von den verschiedenen genannten Säuren wählen:

Schwefelsäure	=	0,91
Salpetersäure	=	1,23
Salzsäure	=	0,83
Citronsäure	=	1,32
Weinsäure	=	1,50
Essigsäure	=	1,16.

Man findet diese Zahlen durch folgende Betrachtungsweise: Zwei Aequivalente Kohlensäure entsprechen einem Aequivalent der zu untersuchenden Säure, wie viel muss von letzterer genommen werden, wenn die entweichende Kohlensäure 1,0 Grm. betragen soll? Um also z. B. die bei Schwefelsäure ($SO_3 = 40$) anzuwendende Menge zu erfahren, setzt man an:

$$44 : 40 = 1{,}0 : x;\ x = 0{,}909.$$

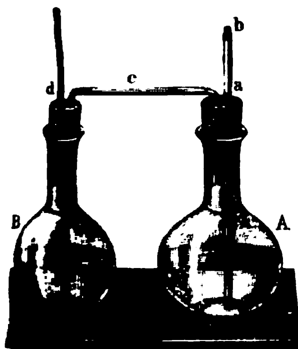
Wendet man hiernach 0,909 Grm. Schwefelsäure an, so wird die Anzahl von Centigrammen, welche man als Verlust durch Entweichen der Kohlensäure findet, den Procentgehalt der wasserhaltenden Säure an wasserfreier ausdrücken. Ist die Säure so verdünnt, dass man eine für genaues Wägen ungenügende Menge von Kohlensäure erhalten würde, so wendet man die 2, 3 . . . 10 . . . 100fache Menge der oben angegebenen Zahlen an und dividirt dann die Zahl, welche den Verlust in Centigrammen angiebt, mit derjenigen, welche angiebt, wie vielmal man die normale Menge zu dem Versuche genommen hat. Wendet man z. B. officinelle verdünnte Schwefelsäure (1 Gewichtstheil englische Schwefelsäure mit 5 Gewichtstheilen Wasser verdünnt) an, so wird man zweckmässig das 10fache der oben angegebenen Menge, also 9,09 Grm. abwägen, um zwischen 1 und 2 Grm. Kohlensäure auszutreiben.

Das Verfahren bei dieser Prüfungsweise ist folgendes: Vor Allem muss man sich vollkommen doppelt-kohlensaures Natron verschaffen, denn das im Handel vorkommende ist selten ganz frei von einfach-kohlensaurem. Die in den Apotheken gebräuchliche Prüfungsweise mit Quecksilbersublimat ist nicht genau genug, denn auch nach Zusatz einer geringen Menge einfach-kohlensauren Natrons zu doppelt-kohlensaurem entsteht dadurch von Anfang immer nur eine weisse Trübung. Man muss es daher auf eine andere Weise prüfen, indem man, ohne das Salz vorher auf einen bestimmten Zustand der Trockenheit zu bringen, zwei gleiche Portionen abwägt, in der einen den Kohlensäuregehalt auf die in dem Artikel Alkalimetrie genauer beschriebene Methode bestimmt, die andere aber in einem Platintiegel glüht. Das Gewicht des beim Glühen übrigbleibenden kohlensauren Natrons muss sich zu dem der gefundenen Kohlensäure verhalten wie das Aequivalentgewicht des einfach-kohlensauren Natrons = 53 zu zwei Aequivalentgewichten Kohlensäure = 44. Bei gleicher Prüfungsweise von doppelt-kohlensaurem Kali muss sich der Rückstand zu der entwichenen Kohlensäure wie 69 : 44 verhalten. Findet man merklich abweichende Zahlen, so ist das Salz zu verwerfen. Das käufliche doppelt-kohlensaure Natron ist selten rein genug, man prüft es mit Sublimatlösung, und wenn es sich hier als probehaltig zeigt, d. h. nur einen weissen Niederschlag

giebt, so zerreibt man es zu einem gleichmässigen Pulver und übergiesst es dann mit seinem gleichen Gewichte kalten destillirten Wassers, womit man es 24 Stunden stehen lässt, wirft es dann auf einen Trichter, spült es noch einige Mal mit wenig kaltem Wasser ab, lässt es abtropfen und an der Luft trocknen, ohne Anwendung von Wärme.

Man wägt in dem Kölbchen *A*, Fig. 25, die erforderliche Menge der zu prüfenden Säure genau ab, was man leicht bewerkstelligt, wenn man die Wagschale, auf welcher das Gefäss steht, mit dem Finger niederdrückt, und sobald man fühlt, dass das Gleichgewicht beinahe hergestellt ist, nur noch tropfenweise zugiesst, bis die Schale eben sinkt, dann aber durch Eintauchen eines dünnen Glasstabes den Ueberschuss herausnimmt. Ist die zu prüfende Säure concentrirt, so setzt man Wasser hinzu, im Allgemeinen so viel, dass $^1/_4$ bis $^1/_3$ des Kölbchens davon angefüllt wird. Man bringt nun in eine etwa 1 Zoll lange abgesprengte, mit einem etwas auswärts gebogenen Rande versehene Reagenzröhre, welche nicht weiter sein darf, als dass sie leicht durch den Hals des Kolbens geht, doppelt-kohlensaures Natron, drückt dieses mit einem Holz- oder Glasstabe fest ein, bindet einen Seidenfaden unter dem Rande fest und lässt es daran in den Kolben hinab, jedoch so, dass die Säure noch nicht mit dem Natron in Berührung kommen kann; man hält den Faden fest, indem man den Kork eindrückt. Dieser Kork trägt eine gerade Röhre *a*, welche bis in die zu prüfende Flüssigkeit reicht, an ihrem oberen Ende aber durch ein Wachspfröpfchen verschlossen ist, ferner eine zweite Röhre *c*, die nur eben durch den Kork geht, zweimal rechtwinklig gebogen ist und mit ihrem langen Schenkel in die concentrirte Schwefelsäure des Kölbchens *B* reicht, welches mittelst seines Korkes, der noch ein zweites, durch denselben eben hindurchgehendes Röhrchen *d* trägt, fest mit dem Kolben *A* verbunden ist, sobald die Körke in die Kolbenhälse eingedreht werden. In diesem Zustande tarirt man den ganzen Apparat, lüftet den Kork auf *A*, so dass der Seidenfaden rutschen und das Röhrchen mit kohlensaurem Natron in die zu prüfende Säure fallen kann, und dreht den Kork rasch wieder fest ein. Die augenblicklich sich entwickelnde Kohlensäure kann nur durch die concentrirte Schwefelsäure hindurch entweichen, wobei sie vollständig getrocknet wird. Hört die Entwickelung auf, was man daran sieht, dass keine Blasen mehr beim Umschütteln entweichen, so taucht man das Kölbchen *A* bis an den Hals in ein mit nicht über 50° bis 60° warmem Wasser gefülltes Glas, so lange, bis die neu entstandene Gasentwickelung vollständig aufgehört hat, lüftet das Wachspfröpfchen, damit die Schwefelsäure nicht zurücksteigen kann, nimmt den Apparat aus dem heissen Wasser, trocknet ihn ab, und saugt durch das Röhrchen *d* so lange Luft, bis man keine Kohlensäure mehr schmeckt. Sobald er vollständig abgekühlt ist, bringt man ihn wieder auf die Wage, deren eine Schale die vorher erhaltene Tara trägt. Die Menge der Gewichte, welche man dem Apparate zulegen muss, um das Gleich-

Fig. 25.



gewicht wieder herzustellen, zeigt die Quantität der entwichenen Kohlensäure an. Man muss jederzeit nach Beendigung des Versuches ein Stückchen blaues Lackmuspapier in das Kölbchen werfen, um sich zu überzeugen, dass dieses nicht mehr geröthet wird, und dass alle Säure gesättigt worden ist. Wäre dies nicht der Fall, so dürfte man nur noch ein zweites Röhrchen mit doppelt-kohlensaurem Natron hineinwerfen, nachdem man die Tara desselben der des Apparates zugelegt hat, und genau, wie erst beschrieben, verfahren. Einfach-kohlensaures Natron kann schon deshalb nicht als Ersatz für das doppelt-kohlensaure Salz gewählt werden, weil sich während der Operation doppelt-kohlensaures Salz bilden würde, aus dem selbst beim Kochen der Lösung das zweite Aequivalent Kohlensäure nur unvollständig ausgetrieben wird, was offenbar einen grossen Verlust zur Folge hat.

Die Einwände gegen diesen Apparat und seine Abänderung s. Art. Alkalimetrie.

Statt die zur Sättigung der Säure erforderliche Menge Alkali indirect aus dem Kohlensäureverlust von überschüssigem, in die Säure gebrachtem doppelt-kohlensauren Natron zu berechnen, pflegte man früher direct die Menge des kohlensauren Natrons auf der Wage zu bestimmen, welche zur Sättigung erforderlich gefunden wurde. Man setzte so lange von einer abgewogenen Menge festem kohlensauren Natron oder besser von einer Lösung desselben, deren Gehalt genau bekannt war, nach Gewicht oder Maass hinzu, bis Lackmus eine violette Farbe annahm. Diese Prüfung ist ungenau, da die in der Flüssigkeit vorhandene freie Kohlensäure auf das Lackmus einwirkt. Man müsste mit fortwährend im Sieden erhaltenen Flüssigkeiten operiren, um einigermaassen scharf den Neutralisationspunkt beobachten zu können. Otto hat deshalb die Construction seines Acetimeters auf Berzelius' Idee der Anwendung von Aetzammoniak, dessen Gehalt an Basis nach seinem specif. Gewicht beurtheilt wird, und auf Gay-Lussac's maassanalytische Methode der Alkalimetrie gegründet. Sein Acetimeter ist bei der Temperatur von $+ 16^1/_4{}^0$C. (13^0R.) und auf eine Aetzammoniakflüssigkeit von 1,369 specif. Gewicht als titrirte Flüssigkeit berechnet. Den Raum der Röhre von unten bis *a* füllt man mit Lackmuslösung. Der Raum zwischen *a* und *b* fasst genau 10 Grm. = 100 Decigrm. destillirtes Wasser, man füllt denselben mit dem zu prüfenden Essig. Jede der Abtheilungen der Röhre von 1 bis 12 fasst genau 2,07 Grm. des Aetzammoniaks, welches im Stande ist 1 Decigramm Essigsäurehydrat zu sättigen, und somit 1 Proc. Stärke des zwischen *a* und *b* enthaltenen Essigs entspricht. Die Zahl der mit Ammoniak zu füllenden Röhrenabtheilungen, um die rothe Farbe der Flüssigkeit in die blaue zurückzuführen, giebt sonach den Procentgehalt des Essigs an Essigsäurehydrat direct an. Der Einwand, dass man etwas mehr als 100 Decigramme Essig prüfe, weil man soviel nimmt, als dem Raum von 100 Decigrammen destillirten Wassers entspricht, ist bei der geringen Differenz des specif. Gewichtes ohne Bedeutung, die Gehaltsberechnung der Aetzammoniakflüssigkeit nach ihrem specif. Gewichte veranlasst in der Regel grössere Fehler, und die Flüchtigkeit des Ammoniaks, die sich bei jedem Umgiessen dieser Flüssigkeit deutlich genug bemerkbar macht,

Fig. 26.



ist ein nicht zu läugnender Uebelstand, bei sorgfältiger Bereitung und Aufbewahrung der Normalammoniaklösung sind jedoch alle diese Umstände kein Hinderniss, um in der Praxis genügende Resultate zu erhalten.

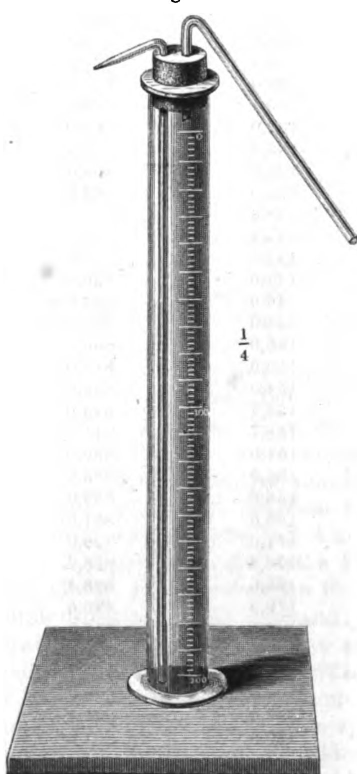
Um die Normallösung jederzeit leicht darstellen zu können, hat Otto nachstehende Tabelle berechnet, woraus man ersieht, wie viel Wasser einer Ammoniakflüssigkeit von bekanntem specif. Gewichte zugesetzt werden muss, um den Ammoniakgehalt genau auf 1,369 zu bringen.

Aetzammoniakflüssigkeit		Um 100 Theile der Probeflüssigkeit von 1,369 Proc. Ammoniakgehalt darzustellen, sind erforderlich	
welche in 100 an Ammoniak enthält	zeigt ein specifisches Gewicht von	an Aetzammoniakflüssigkeit	an Wasser
12,000	0,9517	114,08	886,02
11,875	0,9521	115,3	884,7
11,750	0,9526	116,5	883,5
11,625	0,9531	117,8	882,2
11,500	0,9536	119,0	881,0
11,375	0,9540	120,0	880,0
11,250	0,9545	121,7	878,3
11,125	0,9550	123,0	877,0
11,000	0,9555	124,5	875,5
10,954	0,9556	125,0	875,0
10,875	0,9559	126,0	874,0
10,750	0,9564	127,3	872,7
10,625	0,9569	129,0	871,0
10,500	0,9574	130,4	869,6
10,375	0,9578	132,0	868,0
10,250	0,9583	133,5	866,5
10,125	0,9588	135,0	865,0
10,000	0,9593	137,0	863,0
9,875	0,9597	138,6	861,4
9,750	0,9602	140,4	859,6
9,625	0,9607	142,2	857,8
9,500	0,9612	144,0	856,0
9,375	0,9616	146,0	854,0
9,250	0,9621	148,0	852,0
9,125	0,9626	150,0	850,0
9,000	0,9631	152,0	848,0
8,875	0,9636	154,0	846,0
8,750	0,9641	156,4	843,6
8,625	0,9645	158,7	841,0
8,500	0,9650	161,0	839,0
8,375	0,9654	163,5	836,5
8,250	0,9659	166,0	834,0
8,125	0,9664	168,5	831,5
8,000	0,9669	171,0	829,0
7,875	0,9673	173,8	826,2
7,750	0,9678	176,6	823,4
7,625	0,9683	179,5	820,5
7,500	0,9688	182,5	817,5
7,375	0,9692	185,6	814,4
7,250	0,9697	188,8	811,2
7,125	0,9702	192,0	808,0
7,000	0,9707	195,6	804,4
6,875	0,9711	199,0	801,0

Aetzammoniakflüssigkeit		Um 100 Theile der Probeflüssigkeit von 1,369 Proc. Ammoniakgehalt darzustellen, sind erforderlich	
welche in 100 an Ammoniak enthält	zeigt ein specifisches Gewicht von	an Aetzammoniak-flüssigkeit	an Wasser
6,750	0,9716	202,8	797,2
6,625	0,9721	206,6	793,4
6,500	0,9726	210,6	789,5
6,375	0,9730	214,7	785,3
6,250	0,9735	219,0	781,0
6,125	0,9740	223,5	776,5
6,000	0,9745	228,0	772,0
5,875	0,9749	233,0	767,0
5,750	0,9754	238,0	762,0
5,625	0,9759	243,4	756,6
5,500	0,9764	249,0	751,0
5,375	0,9768	254,7	745,3
5,250	0,9773	260,8	739,2
5,125	0,9778	267,0	733,0
5,000	0,9783	273,8	726,2

Ganz auf dieselbe Weise kann man Aetzammoniakflüssigkeit von bekanntem specif. Gewicht auch zur Bestimmung des Gehalts einer Flüssigkeit an jeder anderen Säure benutzen, und bedarf dazu als Apparat nur einer Giessbürette, Fig. 27 oder Fig. 28, welche in 200 gleiche, beliebig grosse Grade getheilt ist. Kennt man genau das specif. Gewicht des Ammoniaks, so darf man nur das absolute Gewicht desselben ermitteln, welches die 100 Grade der Röhre fassen, um zu berechnen, wieviel von irgend einer Art wasserfreier Säure erforderlich ist, um die ganze Menge des Ammoniaks zu sättigen. Hat man z. B. Ammoniak von 0,9593 specif. Gewicht, so zeigt voranstehende Tabelle, dass darin 10 Proc. Ammoniak enthalten sind. Hätte man den Inhalt der Röhre zu vier Loth gefunden, so beträgt deren Ammoniakgehalt $^4/_{10}$ Loth. Das Atomgewicht des Ammoniaks = 17 verhält sich zu dem Atomgewicht der zu prüfenden Säure, z. B. Schwefelsäure = 40, wie 0,4 Loth, das Gewicht des in der Bürette enthaltenen Ammoniaks, zu der Menge der zu prüfenden sauren Flüssigkeit, die man abwägen muss, um den Procent-

Fig. 27.

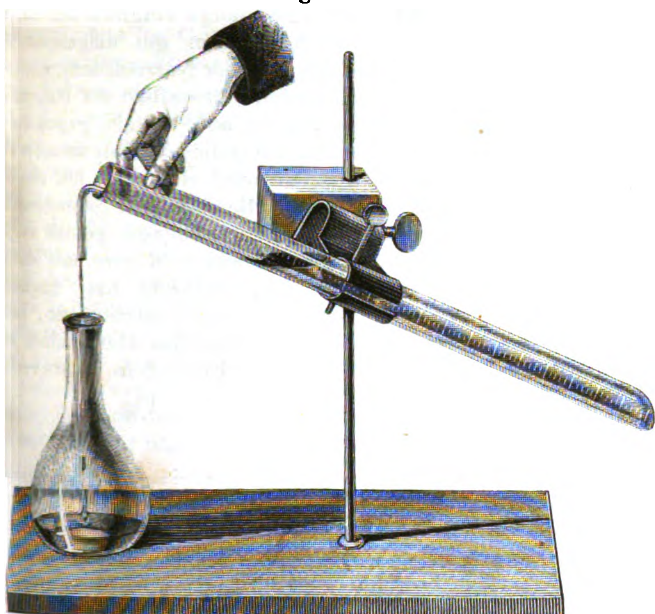


gehalt an wasserfreier Säure direct durch die Anzahl der verbrauchten Ammoniakgrade ausgedrückt zu erhalten,

$$17 : 40 = 0{,}4 : x; \quad x = 0{,}94.$$

Man wägt daher 0,94 Loth Schwefelsäure ab; bedarf man zu ihrer Sättigung nur 57 Grade aus der Bürette, so enthalten 100 Theile der

Fig. 28.



geprüften Säure 57 Thle. wasserfreie Säure und 43 Thle. Wasser. Einige Tropfen Lackmus in die Säure gegossen, lassen leicht den Sättigungspunkt wahrnehmen.

Statt Aetzammoniak wendet Mohr, der auch die Apparate so vervollkommnet hat, dass die Schärfe der Proben wenig zu wünschen übrig lässt (s. Alkalimetrie, und Analyse, volumetrische) sehr zweckmässig Aetznatronlauge von bekanntem Gehalt an.

Man bereitet zu dem Ende eine kohlensäurefreie Aetznatronlauge, indem man 1 Pfd. gebrannten Kalk in einem gusseisernen, mit gut aufliegendem Deckel versehenen Kochgefässe mit 6 bis 8 Pfd. destillirtem Wasser übergiesst, zu einem zarten Brei zerrührt, noch 20 Pfd. Wasser hinzufügt, zum Kochen erhitzt und allmälig 4 Pfd. reines krystallisirtes kohlensaures Natron einträgt. Man kocht unter Ersatz des verdampfenden Wassers, bis die Lauge kohlensäurefrei gefunden wird, bedeckt das Gefäss, lässt so lange absetzen und abkühlen, bis man den grössten Theil der Flüssigkeit mit einem gläsernen Heber klar abziehen kann. Sobald diese auf 17,5° C. abgekühlt ist, nimmt man mit einer in $^1/_{10}$ CC. getheilten Pipette 10 CC. heraus, und lässt davon tropfenweise unter beständigem Umschwenken zu 10 CC. Normal-Oxalsäurelösung zufliessen, welche 0,63 Grm. krystallisirte Oxalsäure enthalten und die sich in einem Becherglase befinden, worin man sie durch 1 CC. Lackmustinctur roth gefärbt hat, bis durch den letzten hinzukommenden Tropfen die blaue

Farbe hervorgerufen wird. Hätte man 7,65 CC. der Natronlaug braucht, so müssten diese mit soviel Wasser verdünnt werden, das den Raum von 10 CC. Wasser bei 17,5°C. (14° R.) einnehmen. Um eine grössere Menge der Normalnatronlösung anzufertigen, mischt in einer etwas mehr als 1 Liter fassenden in CC. getheilten Fla Fig. 29, die Natronlösung und das Wasser nach dem ermittelten hältniss, indem man 765 CC. der Natronlauge eingiesst und mit ser bis zu 1000 CC. auffüllt. Nachdem man gut umgeschüttel stellt man mit 50 CC. der Probesäure und der Natronlösung noch Versuch an, rectificirt nach dem Ergebniss desselben die Natronlö und bewahrt nun dieselbe in einer Flasche auf, welche gegen das nehmen von Kohlensäure geschützt ist, indem dieselbe mit einem in W getränkten durchbohrten Kork versehen wird, der, Fig. 30, eine k Röhre trägt, die mit einem aus gleichen Raumtheilen gebranntem und krystallisirtem Glaubersalz bereiteten Gemenge gefüllt ist. reibt die Krystalle des Glaubersalzes in einem Mörser mit dem zusammen, bis letzterer sich vollständig gelöscht hat, trocknet offenem Feuer und füllt den Rückstand in das Glasröhrchen, nacl man etwas Baumwolle eingeschoben hat, um das Herabfallen kl Stückchen in die Natronlauge zu verhüten. Eine solche Röhre verhi

Fig. 29.



$\frac{1}{4}$

Fig. 30.



Jahrelang den Zutritt der Kohlensäure zu der Lauge. Glasstöpsel selbst eingeschliffene vermögen dies nicht, weil Temperatur- und Luftdruckdi renzen einen fortwährenden Luftwechsel zu bewirken streben. Ausser setzen sie sich leicht so fest, dass man sie nicht mehr herausnehmen ka

Die Normaloxalsäurelösung enthält in 1000 CC. 63 Grm. krystallisirte Oxalsäure. Diese Zahl stimmt mit der das Atomgewicht dieser Säure ausdrückenden überein. Da 1000 CC. dieser Flüssigkeit genau 1000 CC. Normalnatronlösung sättigen, so muss hierin auch eine mit der Atomzahl des Natrons übereinstimmende Zahl von Grammen an Natriumoxyd enthalten sein, somit 31 Grm., und 1000 CC. der alkalischen Lösung müssen soviel von jeder irgend eine freie Säure enthaltenden Flüssigkeit sättigen, dass der Gehalt an reiner Säure, in Grammen ausgedrückt, der Atomgewichtszahl der Säure gleichkommt. Operirt man mit 100 CC. der Normalnatronlösung, so würde man diese gerade verbrauchen, wenn in der damit gesättigten Flüssigkeit der zehnte Theil des Atomgewichtes der Säure in Grammen vorhanden gewesen wäre. Wägt man aber soviel von einer Substanz in Grammen ab, als dem zehnten Theile des Atomgewichtes der Säure, die man sättigen will, entspricht, so giebt die Anzahl der zur Sättigung verbrauchten CC. an Normalnatronlösung direct den Gehalt reiner Säure in Procenten an. Wägt man ein dem Atomgewichte des Hydrats der Säure entsprechendes Quantum in Grammen ab, so drücken die verbrauchten CC. Normalnatronlösung den Procentgehalt der Flüssigkeit an Säurehydrat aus. Nimmt man ein dem Atomgewicht irgend eines Salzes dieser Säure entsprechendes Gewicht von der zu sättigenden Flüssigkeit, so würden soviel CC. der Natronlösung verbraucht, als an Procenten von dem Salze durch Sättigen der Säure mit der erforderlichen Basis zu erhalten wäre.

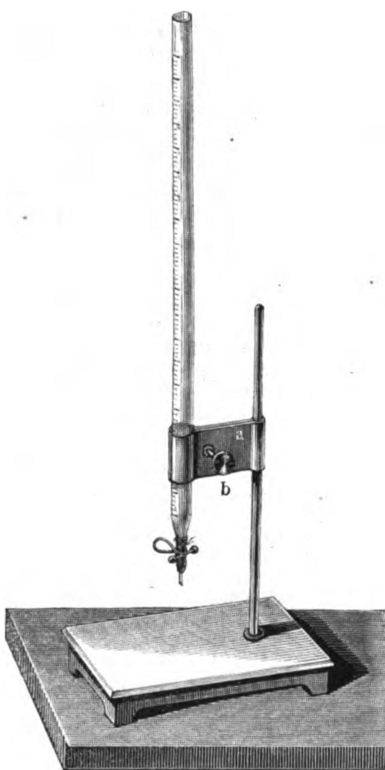
Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge, damit 1 CC. Normalnatronlösung = 1 Proc. Subst.	1 CC. Normalnatronlösung entspricht Säure:
Salzsäure	ClH	36,5	3,65 Grm.	0,0365 Grm.
Salpetersäure, wasserleere	NO_5	54	5,4 „	0,054 „
Salpetersäurehydrat	$NO_5 . HO$	63	6,3 „	0,063 „
Schwefelsäure, wasserleere	SO_3	40	4,0 „	0,040 „
Schwefelsäurehydrat	$SO_3 . HO$	49	4,9 „	0,049 „
Essigsäure, wasserleere	$C_4H_3O_3$	51	5,1 „	0,051 „
Essigsäurehydrat .	$C_4H_3O_3 . HO$	60	6,0 „	0,060 „
Weinsäure, wasserleere	$C_4H_2O_5$	66	6,6 „	0,066 „
Weinsäurehydrat .	$C_4H_2O_5 . HO$	75	7,5 „	0,075 „
Weinstein	$KO . 2C_4H_2O_5 . HO$	188	18,8 „	0,188 „
Citronensäure, wasserleere	$C_4H_2O_4$	58	5,8 „	0,058 „
Citronensäurehydrat	$C_4H_2O_4 . HO$	67	6,7 „	0,067 „
Oxalsäure, wasserleere	C_2O_3	36	3,6 „	0,036 „
Oxalsäure, krystallisirte	$C_2O_3 . 3HO$	63	6,3 „	0,063 „
Kleesalz........	$KO . 2C_2O_3 . 3HO$	146	14,6 „	0,146 „
Vierfach-oxalsaures Kali........	$KO . 4C_2O_3 . 3HO$	218	21,8 „	0,218 „

Vorstehende Tabelle zeigt, welche Mengen von Flüssi ten oder Substanzen, welche die bezeichneten Säuren im freien Zus enthalten, abgewogen werden müssen, um direct durch den Verbı an Normalnatronlösung den Procentgehalt ausgedrückt zu erhalte

Ist eine dieser Substanzen in viel Wasser gelöst, so dass nur zu geringe Anzahl von CC. der Normalnatronlösung zur Sättigun forderlich sein würde, als dass ein genaues Resultat erreicht w könnte, so nimmt man ein Multiplum der oben angeführten Zahlen dividirt die verbrauchten CC. Normallösung mit der das Multiplun gebenden Zahl.

Die Operation selbst führt man auf folgende Weise aus. Ein 700^{mm} lange Glasröhre von circa 14^{mm} innerem Durchmesser, zu einer Spitze ausgezogen, welche ein enges Rohr von canisirtem Kautschuk gebu ist, das an der anderen Seit kurzes, zu einer Spitze ausg genes Glasröhrchen trägt, i dem Gestell eingeklemmt. Quetschbahn nach Mohr's gabe verschliesst die Kautsc röhre. Die Röhre fasst mehı 100 CC. Flüssigkeit. Die T lung beginnt einige Zoll oberen Ende, reicht bis etwa z Zoll über der ausgezogenen Spi enthält 100 Grade, jeder G fasst genau 1 CC. und kann, er ungefähr 6,5^{mm} lang ist, r recht gut in fünftel Grade getl sein. Die Grade sind von o nach unten numerirt. Man f sie mit Normalnatronlösung über den Nullpunkt, setzt ein k nes mit Glaubersalz und K gemisch gefülltes Röhrchen um den Zutritt der Kohlensä der Luft zu verhindern, und lä soviel der Flüssigkeit durch Quetschhahn ablaufen, dass d selbe genau auf dem Nullpu steht.

Fig. 31.



In ein passendes Glas hat m die abgewogene Menge der prüfenden Substanz gegeben, und wenn dieselbe fest war, sie in ge gendem Wasser gelöst, wenn es eine concentrirte Säure war, sie mit mi destens soviel Wasser verdünnt, dass das entstehende Natronsalz leic gelöst bleibt, jedenfalls aber 1 CC. einer Lackmuslösung zugeset welche erhalten wurde durch Digestion von 1 Thl. fein zerriebene Lackmus mit 6 Thln. heissem Wasser und Zusatz von soviel Essigsäu zu der filtrirten Lösung, dass die intensiv blaue Farbe eben in die vi lette überzugehen beginnt. Man versetzt diese Lösung mit $^1/_6$ starke

Weingeist und bewahrt den Vorrath in offenen nicht ganz damit angefüllten Gläsern auf. So erhält sie sich Jahrelang unverändert. Man lässt nun aus der Bürette die Natronlösung unter beständigem Schwenken des Glases zufliessen. So lange die einfallenden Tropfen nur momentan wieder verschwindende blaue Stellen erzeugen, kann man rasch tropfen lassen; sowie sich aber die blaue Färbung weiter ausdehnt, muss man vorsichtig verfahren, zuletzt nur einzelne Tropfen einfallen lassen, und jedesmal gut umschwenken, damit man nicht mehr zusetze, als dass erst der letzte Tropfen die blaue Farbe hervorrufe. Ist die Menge der angewandten Säure zu gering, so bringt der letzte Tropfen der Natronlösung eine zu grosse Wirkung hervor. Je grösser aber die Menge der gesättigten Säure, um desto unbedeutender ist die Farbenveränderung, welche ein Tropfen der alkalischen Flüssigkeit bewirkt. Ein Theil der Säure wird bereits gesättigt sein, während noch freie Säure vorhanden ist, es entsteht dadurch bei Anwendung grosser Säuremengen ein Mischfarbenton, der gegen Ende der Operation eine grössere Unsicherheit verursacht.

Bei den starken mineralischen Säuren ist der Farbenwechsel deutlich und scharf, bei den schwächeren organischen Säuren ist dies nicht der Fall, ihre neutralen Salze haben eine schwach alkalische Reaction. Essigsaures, weinsaures, citronsaures Natron färben violette Lackmustinctur blau; man muss deshalb bei diesen sich eine zur Vergleichung dienende Flüssigkeit herstellen, indem man Wasser mit Lackmustinctur färbt, und der einen Hälfte ungefähr soviel von dem Salze zufügt, als bei der Titrirung gebildet wird, dann aber der zu prüfenden Säure so lange Normalnatronlösung zutröpfeln, bis derselbe Farbenton erreicht ist.

Kennt man das specif. Gewicht einer zu prüfenden Säure, so kann man, statt sie in geeigneter Menge abzuwägen, dieselbe auch in genau graduirten Pipetten abmessen. Man dividirt die Gewichtszahl durch das specif. Gewicht und nimmt soviel CC., als dem Product entsprechen. Statt 3,646 Salzsäure abzuwägen, nimmt man von einer Salzsäure, deren specif. Gewicht zu 1,1239 gefunden wurde, $\frac{3,646}{1,1239} = 3,24 = 3^1/_4$ CC. Diese werden 24,5 CC. Normalnatronlösung zu ihrer Sättigung bedürfen. Die geprüfte Säure sonach 24,5 Proc. an trockenem Salzsäuregas enthalten. *V.*

Acidität nennt man zunächst die Eigenschaft einer Substanz, sauer zu schmecken und blaues Pflanzenpigment, Lackmus, roth zu färben; in allgemeinerer Bedeutung das Verhalten einer Substanz als Säure überhaupt, da nicht alle Säuren sauer schmecken und Lackmus röthen. *V.*

Ackererde s. Dammerde.

Ackerquellsäure, Ackersäure, Ackersatzsäure } nennt Hermann Substanzen, welche er als besondere Bestandtheile des Humus annimmt (s. d. Art. erste Auflage des Handwörterbuchs, Bd. III, S. 938).

Aconitin, ein Alkaloid, welches Hesse in den Blättern des Sturmhutes, *Aconitum Napellus*, entdeckte. Später hat man es auch aus der Wurzel derselben Pflanze, sowie von *Aconitum ferox* dargestellt.

Wahrscheinlich kommt es in mehreren Arten dieses Geschlechts v
Formel = $C_{60}H_{47}NO_{14}$ (v. Planta [1]).

Hesse giebt zur Darstellung des Aconitins folgende Vorschri
Die trockenen Blätter von *Aconitum Napellus* werden durch Deplaciru
mit Weingeist extrahirt. Den Auszug versetzt man mit Kalkhydı
filtrirt nach einiger Zeit und giesst zu dem Filtrate, worin das Aconi
aufgelöst ist, verdünnte Schwefelsäure; dadurch entsteht ein Niederschl
von Gyps. Die überstehende Flüssigkeit wird abfiltrirt, der Weinge
grösstentheils abdestillirt, der Rest nach Zusatz von Wasser durch
lindes Erwärmen entfernt. Alsdann fällt man das Aconitin mit kohl
saurem Kali. Der Niederschlag, zwischen Papier gepresst, in Wei
geist gelöst und mit Blutlaugenkohle entfärbt, giebt ein noch nicht r
nes Product, weshalb man dasselbe nochmals an Schwefelsäure bind
mit Kalkhydrat ausfällt und aus dem Niederschlage mit Aether wied
aufnimmt, bei dessen Verdunsten reines Aconitin zurückbleibt. Na
v. Planta lässt sich die ätherische Lösung unter der Luftpumpe nic
eintrocknen, indem sich auf der Oberfläche eine Kruste bildet, dur
die der Aether nicht entweichen kann. Man löst deshalb den Syn
in absolutem Alkohol und giesst diese Auflösung unter Umrühren
Wasser, wodurch ein flockiger Niederschlag von Aconitin entsteht, we
cher gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet wird.

Turnbull erschöpft das spirituöse Extract der Sturmhutblätt
mit kaltem Wasser und fällt aus der filtrirten, wässerigen Lösung da
Aconitin mit Ammoniak. Durch Waschen mit Wasser und Auflöse
in Alkohol wird es gereinigt.

Nach Berthemot soll man das Kraut mit Aether auskochen, de
Aether abdestilliren und den Rückstand mit ein wenig verdünnte
Schwefelsäure behandeln, welche das Aconitin aufnimmt und Harz zu
rücklässt. Aus der Lösung wird das erstere mit Kalkhydrat im Uebe
schuss gefällt. Den getrockneten Niederschlag behandelt man mi
Alkohol, filtrirt und destillirt den Weingeist ab. Das so erhaltene un
reine Aconitin wird durch nochmaliges Auflösen in saurem Wasser
Filtriren durch Thierkohle und Fällen mit Ammoniak gereinigt. Stat
des Aethers kann man auch Alkohol zur Extraction des Krauts anwenden

Nach einer Angabe im Pharmaceutical Journal 1853, p. 237, er
hält man das Aconitin aus der gröblich zerkleinerten Wurzel von *Aco
nitum ferox* oder *Aconitum Napellus* durch dreimaliges Auskochen mi
rectificirtem Weingeist, Abdestilliren des Alkohols und Ansäuern de
Rückstandes mit verdünnter Schwefelsäure. Die saure Flüssigkeit wir
alsdann in einem verschliessbaren Gefässe mit Ammoniak und Aether
geschüttelt, die ätherische Lösung abgehoben und verdunstet.

Das reine Aconitin setzt sich aus wässerigem Weingeist entweder
in weissen Körnern ab, oder es bildet beim Abdampfen der Auflösung
an der Luft eine farblose, glänzende, durchsichtige Masse. Es ist ge-
ruchlos, schmeckt anfangs bitter, dann scharf und kratzend, erweitert
die Pupille und wirkt giftig. Es löst sich in 50 Thln. heissem, 150
Thln. kaltem Wasser; die heisse Lösung setzt beim Erkalten nichts ab.
Auch in Aether ist es löslich, vorzüglich aber in Alkohol. An der Luft

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 245. — Pharm. Centralblatt 1850, S. 561. — Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 434. — Chem. Gaz. 1850. p. 349.

verändert sich das Aconitin nicht, es schmilzt bei + 80° C., bräunt sich bei + 120° C. und zersetzt sich ohne Spur von Sublimation bei weiterem Erhitzen unter Bildung ammoniakalischer Zersetzungsproducte. Es reagirt stark alkalisch und neutralisirt die Säure vollständig. Die Auflösung des Aconitins in Salzsäure giebt, nach v. Planta, folgende Reactionen:

mit Aetzkali, Ammoniak und kohlensaurem Kali im Uebermaass wenig lösliche Niederschläge;

mit kohlensaurem Ammoniak, zweifach-kohlensaurem Natron und phosphorsaurem Natron nichts;

mit Goldchlorid einen dichten, gelbweissen, in Salzsäure wenig löslichen Niederschlag;

mit Platinchlorid, bei gleicher Concentration, keine sichtbare Reaction;

mit Quecksilberchlorid käsiges Präcipitat, ziemlich löslich in Salzsäure und Salmiak;

mit Schwefelcyankalium käsigen, weissen Niederschlag;

mit Jodtinctur kermesbraunen Niederschlag;

mit Gerbsäure nur auf Zusatz von Salzsäure einen dichten, flockigen Niederschlag;

mit Pikrinsalpetersäure ein dichtes, gelbes, in Ammoniak lösliches Präcipitat. *Wp.*

Aconitinsalze sind bisher wenig untersucht. Sie scheinen sämmtlich unkrystallisirbar zu sein.

Chlorwasserstoffsaures Aconitin stellte v. Planta dar; indem er bei + 100° C. Chlorwasserstoffsäuregas über Aconitin leitete, seine Zusammensetzung ist = $C_{60}H_{47}NO_{14} + 2HCl$.

Aconitingoldchlorid erhält man durch Hinzutröpfeln einer concentrirten Lösung des vorigen Salzes zu verdünntem Goldchlorid. Es ist nicht krystallinisch. Zusammensetzung = $C_{60}H_{47}NO_{14} + HCl + AuCl_3 + 2HO$. *Wp.*

Aconitsäure, Equisetsäure, Citridicsäure, Citridinsäure. Eine der sauerstoffreicheren organischen Säuren, welche sich wahrscheinlich in mehreren Pflanzen findet. Die einfachste Formel der Säure ist $HO . C_4HO_3$; danach wäre dieselbe einbasisch, wahrscheinlicher ist sie aber dreibasisch und ihre Formel dann $3HO . C_{12}H_3O_9$.

Die Säure ward (1820) von Peschier in *Aconitum Napellus* entdeckt, später von Bennerscheidt in *Aconitum Stoerkeanum* aufgefunden, und von ihm, darauf auch von Buchner[1]) und von Dahlström näher untersucht; in neuester Zeit hat Wicke[2]) diese Säure in dem abgeblühten Kraut von *Delphinium Consolida L.* (Rittersporn), einer dem Aconitum verwandten Pflanzenart, gefunden; Braconnot[3]) entdeckte 1828 in verschiedenen Equisetum-Arten (*E. fluviatile*, *E. hyemale*) eine organische Säure, welche er Equisetsäure nannte; Regnault[4]) stellte diese Säure aus dem *E. limosum* dar und hielt sie für identisch mit der Maleinsäure (s. d. Art. erste Aufl. Bd. V, S. 68); Liebig nahm

---

[1]) Buchner's Repert. f. d. Pharm. Bd. LXIII, S. 145. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 98. — [3]) Annal. de chim. et phys. [2.] T. XXXIX, p. 5. — Jahresber. v. Berzelius, Bd. IX, S. 210. — [4]) Annal. de chim. et phys. [2.] T. LXII, p. 208. — Jahresber. v. Berzelius, Bd. XVII, S. 250.

dagegen die Equisetsäure als identisch mit Aconitsäure, und dies nahme hat sich durch die neuesten Untersuchungen von **Baup** [1] von **Dessaignes**[2]) bestätigt.

Berzelius fand, dass beim Erhitzen der Citronsäure ei Aconitsäure ähnliche Säure entstehe, **Dahlström's**[3]) von ihm lasste Untersuchung und besonders die Untersuchung von Cra ergab die Identität beider Säuren, wonach auch das von Ba Citridicsäure bezeichnete Destillationsproduct der Citronsäure (s. d Aconitsäure war. Endlich nimmt **Berzelius**[5]) an, dass die w freien citronsauren Salze ($3RO . C_{12}H_5O_{11}$) neben 2 Aeq. eigent citronsauren Salz (nach ihm $2[RO . C_4H_2O_4]$) schon 1 Aeq. aco res Salz ($RO . C_4HO_3$); und beim Zerlegen dieses Gemenges bild nach ihm nur dann reine Citronsäure, wenn die Aconitsäure bei scheiden Wasser aufnehmen kann, während bei Abschluss von W auf 2 Aeq. Citronsäure ($2[HO . C_4H_2O_4]$) 1 Aeq. Aconitsäure C_4HO_3) erhalten wird (s. hierüber auch **Citronsäure**).

Die Aconitsäure findet sich in den verschiedenen Arten von nitum und von Delphinium hauptsächlich an Kalk, ein kleiner Th Alkali, gebunden; in dem Saft der Equisetum-Arten findet sie s Verbindung mit Magnesia und mit Kalk, theilweise auch mit A Sie bildet sich durch Zersetzung der Citronsäure ($3HO . C_{12}H$ von welcher sie sich nur dadurch unterscheidet, dass sie die Ele von 2 Aeq. Wasser weniger enthält.

Die Aconitsäure hat gleiche Zusammensetzung mit der Malein (s. erste Aufl. Bd. V, S. 68); sie zeigt viele Aehnlichkeit mit derselbe terscheidet sich jedoch von dieser durch Verschiedenheit des Ato wichts, verschiedene Krystallform, geringere Löslichkeit (**Baup**) dadurch, dass sie beim Erhitzen sich unter Bräunung zersetzt; f dadurch, dass sie andere Salze und besonders kein vierfach-saures lisalz bildet (**Baup**). Dann wird aconitsaures wie equisetsaures moniak durch Eisenchlorid gefällt, nicht aber das maleinsaure das doppelt-maleinsaure Ammoniak giebt bei der trockenen Des tion ein Product, welches durch anhaltende Behandlung mit Salzs Asparaginsäure giebt, während das doppelt-aconitsaure Salz bei glei Behandlung nicht diese Säure liefert (**Dessaignes**).

Aconitum Napellus enthält die Säure in beträchtlicher Menge Extract dieser Pflanze findet sich häufig aconitsaurer Kalk in körn Krystallen eingemengt, welche leicht abgeschieden und zur Darstel der Säure benutzt werden können; besser wird der durch Auspre der frischen Blätter und Stengel von *Aconitum* oder von *Delphi Consolida* erhaltene Saft zur Abscheidung der Säure verwendet; Saft der einen oder anderen Pflanze wird zuerst etwa ½ St gekocht und dann zur Abscheidung von Chlorophyll und Eiweiss trirt; das Filtrat wird zur Honigconsistenz abgedampft, und bleibt d

---

[1]) Annal. de chim. et phys. [8] T. XXX, p. 812. — Compt. rend de l'a T. XXXI, p. 87. — Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXVII, S. 298. — Jo f. prakt Chem. Bd. LII, S. 52. — [2]) Compt. rend. T. XXX, p. 432. — Jo f. prakt. Chem. Bd. LI, S. 247. — Pharm. Centralbl. 1850, S. 729. — Jahres v. Liebig u. Kopp 1850, S. 375. — [3]) Berzelius, Jahresber. Bd. XV, S. 270 Berzelius, Lehrb. d. Chem. 5. Aufl. Bd. IV, S. 162. — [4]) Annal. der Chem. Pharm. Bd. XXXIV, S. 56. — Jahresber. v. Berzelius, Bd. XXI, S. 250. [5]) Jahresber. v. Berzelius, Bd. XIX, S. 355.

längere Zeit an einem kühlen Orte stehen; der aconitsaure Kalk scheidet sich hierbei allmälig in körnig krystallinischen Rinden ab; wenn deren Menge nicht mehr zunimmt, wird die Flüssigkeit abgegossen, und das Salz zuerst mit Wasser, worin es einmal abgeschieden nur wenig löslich ist, abgewaschen, und dann mit Weingeist vom anhängenden Extract gereinigt. Es wird sodann in Wasser mit Zusatz von wenig Salpetersäure gelöst und darauf mit essigsaurem Bleioxyd gefällt; hier schlägt sich aconitsaures Bleioxyd nieder, welches zuerst ausgewaschen, dann in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird; die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wird im Wasserbade zur Trockne verdampft und dann mit Aether behandelt, welcher die freie Säure leicht löst, dagegen aconitsauren Kalk und etwas phosphorsauren Kalk ungelöst zurücklässt, welcher Rückstand natürlich wieder auf Aconitsäure verarbeitet werden kann. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Abdampfen die Aconitsäure, welche dann im Wasser gelöst und im Vacuum über Schwefelsäure abgedampft in krystallinischen Rinden erhalten wird. Die so erhaltene Säure ist häufig noch etwas gefärbt, sie wird in dem Fall nach einer der unten anzugebenden Methoden gereinigt.

Da bei der angegebenen Darstellungsmethode mit dem Bleisalz auch meist etwas Kalksalz niederfällt, welches sich später dann in der freien Säure wieder löst, so kann die Lösung des aconitsauren Kalkes in verdünnter Salpetersäure zuerst mit hinreichend kohlensaurem Alkali gesättigt werden, um allen Kalk abzuscheiden; in dem Filtrat wird dann das überschüssige Alkali mit Essigsäure gesättigt und darauf erst mit essigsaurem Bleioxyd gefällt.

Wicke schlägt aus dem ausgepressten, gekochten und filtrirten Safte von Delphinium oder Aconitum den Kalk mit oxalsaurem Kali nieder und fällt das Filtrat mit essigsaurem Bleioxyd.

In den Equisetum-Arten findet sich die Aconitsäure am reichlichsten zur Zeit der Blüthe; um sie darzustellen, werden die zerquetschten Pflanzen ausgepresst, der Saft aufgekocht und vom Eiweiss abfiltrirt; das Filtrat wird, um Schwefelsäure und Phosphorsäure abzuscheiden, zuerst mit etwas essigsaurem Baryt versetzt, wodurch nur die genannten unorganischen Säuren abgeschieden werden, während der aconitsaure Baryt in der vorhandenen freien Säure gelöst bleibt. Das Filtrat wird, nach der Neutralisation mit kohlensaurem Alkali, mit essigsaurem Bleioxyd vollständig ausgefällt, der Niederschlag nach dem Auswaschen in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt; die Lösung giebt beim Abdampfen unreine Aconitsäure, welche noch färbende Materien enthält (Braconnot).

Um aus dem ausgepressten Saft von Equisetum die Aconitsäure abzuscheiden, lässt man ihn zuerst absetzen, fällt mit essigsaurem Blei und zersetzt den gut ausgewaschenen Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure; aus dem Filtrat wird zuerst Gerbsäure durch Leimlösung niedergeschlagen, dann abfiltrirt und mit kohlensaurem Kalk gesättigt, und die Auflösung zur Syrupsdicke abgedampft, worauf beim Stehen sich zuerst saurer äpfelsaurer Kalk abscheidet; die klare Flüssigkeit giebt mit essigsaurem Blei aconitsaures Bleioxyd, welches mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, filtrirt und abgedampft, Krystallrinden von gefärbter unreiner Aconitsäure giebt (Baup).

Wenn die nach einer oder der anderen Methode erhaltene Säure

noch gefärbt erscheint, so kann sie durch Behandeln mit Thierkohl gereinigt werden, oder die wässerige Auflösung wird zuerst mit salpetersaurem Bleioxyd versetzt, welches nur die färbenden und andern fremdartigen Substanzen niederschlägt; aus dem Filtrat fällt dann erst essigsaures Bleioxyd die Aconitsäure, deren reines Bleisalz dann nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff reine Aconitsäure giebt.

Die Citronsäure zerfällt beim Erhitzen in Aconitsäure und Wasser, zu gleicher Zeit bilden sich aber Aceton, Kohlensäure und Kohlenoxyd; 3 Aeq. krystallisirter Citronsäure ($3 \,.\, 3HO \,.\, C_{12}H_5O_{11} + 2HO$) zerfallen in 1 Aeq. Aconitsäure ($3HO \,.\, C_{12}H_3O_9$), 3 Aeq. Aceton ($3C_3H_3O$), 12 Aeq. Kohlenoxyd ($12CO$), 3 Aeq. Kohlensäure ($3CO_2$) und 15 HO. Natürlich kann man auch annehmen, dass 1 Th. der Citronsäure zerfalle in Wasser und Aconitsäure, während die anderen Producte nur als Zersetzungsproducte eines anderen Theils der Citronsäure oder als Zersetzungsproducte der Aconitsäure auftreten. Bei der Darstellung der Aconitsäure bleibt immer ein Theil der Citronsäure unzersetzt und dieser der entstandenen Aconitsäure beigemengt, wenn man nicht so stark erhitzt, dass auch die Aconitsäure zersetzt wird und sich überhaupt durch zu weit gehende Zerlegung andere Brenzsäuren bilden (s. Citronsäure, Verwandlungen durch Wärme).

Zur Darstellung der Aconitsäure wird die trockene Citronsäure vorsichtig geschmolzen, bis sich ein brenzlicher Geruch einstellt. Oder besser, man erhitzt in einer Retorte über der Spirituslampe eine nicht zu grosse Menge (etwa 85 Grm.) Säurekrystalle bis zum Schmelzen und Kochen so rasch, als es wegen des Aufschäumens möglich ist; zuerst entweicht Wasser, dann Aceton, Kohlensäure und Kohlenoxyd. Bei stärkerem Erhitzen verschwinden die zuerst bemerkten weissen Dämpfe und es zeigen sich dann im Retortenhals ölige Streifen von Itaconsäure. Sobald diese bemerkt werden, wird mit dem Erhitzen aufgehört; der Rückstand ist jetzt gelblich gefärbt, und enthält unveränderte Citronsäure und Aconitsäure. Würde der Rückstand noch stärker erhitzt, so wird auch die entstandene Aconitsäure zersetzt und die Masse dann dunkelbraun werden, und nun einen bitteren Geschmack zeigen. Um die beiden Säuren in dem gelblichen Rückstande zu trennen, behandelt man ihn mit Aether, worin die Aconitsäure sich leicht löst, während die Citronsäure fast vollständig ungelöst zurückbleibt. Eine genauere Trennung der beiden Säuren wird erhalten, nach Crasso, wenn man die mit Aether gereinigte unreine Aconitsäure in ihrem fünffachen Gewichte absoluten Weingeist löst, und die Lösung dann mit trockenem Salzsäuregas sättigt, wodurch die Citronsäure nicht ätherificirt wird, während die Aconitsäure in Aether verwandelt wird[1], der sich auf Zusatz von Wasser als ein schweres Oel rein abscheidet, welches, nach dem Abscheiden mit einer weingeistigen Lösung von Kali gekocht, akonitsaures Kali giebt, aus welchem durch Fällung mit Bleizucker und Zersetzung des Bleiniederschlages mit Schwefelwasserstoff reine Aconitsäure erhalten wird (Crasso).

[1]) Diese Trennungsmethode soll darauf beruhen, dass in der angegebenen Weise sich nur die Aconitsäure, nicht die Citronsäure, in die betreffende Aetherverbindung verwandelt. Nach Heldt entsteht jedoch unter den angegebenen Umständen immer auch citronsaures Aethyloxyd, was nicht unwahrscheinlich ist; ob nun dessen Bildung langsamer erfolgt als die des Aconitäthers, oder ob es weniger leicht durch Wasser abgeschieden oder vielleicht leichter dadurch zersetzt wird, bleibt noch zu untersuchen.

Aus freier Citronsäure wird in der angegebenen Weise eine verhältnissmässig geringe Ausbeute von Equisetsäure erhalten, da ein grosser Theil der ersteren Säure immer unverändert bleibt, oder eine weiter gehende Zersetzung erleidet. Vortheilhafter ist daher die Darstellung der Equisetsäure aus trockenem citronsauren Salz ($3RO . C_{12}H_5O_{11}$), da hierbei der unverändert gebliebene Theil der Citronsäure wieder benutzt werden kann. Nach Berzelius zerfällt nämlich, wie oben angegeben, das vollkommen wasserfreie Salz, wenn es bei Abschluss alles Wassers zersetzt wird, in Aconitsäure und Citronsäure. Berzelius[1]) wendet das trockene citronsaure Silberoxyd ($3AgO . C_{12}H_5O_{11}$), welches schon bei 60° C. wasserfrei, oder nach ihm metamorphosirt erhalten wird, hierzu an, er vertheilt dasselbe in wasserfreiem Alkohol, und zersetzt dann durch trockenes Salzsäuregas oder durch Schwefelsäure, doch nur mit so viel, dass noch ein Theil des Salzes unzersetzt bleibt; die von dem Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit enthält Citronsäure und Aconitsäure gelöst; nachdem der Alkohol abdestillirt ist, wird die rückständige Säure in wenig Wasser gelöst, mit kohlensaurem Natron neutralisirt und dann zur Krystallisation abgedampft. Das leicht krystallisirbare citronsaure Natron lässt sich auf diese Weise grösstentheils von dem aconitsauren Salz trennen, welches wegen seiner leichten Löslichkeit in der Mutterlauge bleibt. Letztere wird mit dem mehrfachen Volumen starken Alkohols gemengt; das noch aufgelöste citronsaure Natron scheidet sich als krystallinisches Pulver ab, während das aconitsaure Natron gelöst bleibt und die Säure desselben durch Fällen mit essigsaurem Bleioxyd oder salpetersaurem Silberoxyd abgeschieden wird, um aus dem niedergeschlagenen und ausgewaschenen Blei- oder Silbersalze die Säure durch Schwefelwasserstoff oder Salzsäure darzustellen. Das wieder gewonnene unveränderte citronsaure Natron kann durch Verwandlung in Silbersalz zur Darstellung neuer Quantitäten Aconitsäure dienen.

Aus dem bei 190° bis 200° C. getrockneten citronsauren Natron ($3NaO . C_{12}H_5O_{11}$) lässt sich durch Alkohol von 0,830 nur wenig aconitsaures Salz ausziehen, da die Säure hier durch den Wassergehalt des Alkohols grösstentheils wieder in Citronsäure übergeführt wird; absoluter Weingeist ist hier aber nicht anwendbar, weil das aconitsaure Natron darin auch fast unlöslich ist (Berzelius).

Die Aconitsäure bildet nicht leicht grössere regelmässige Krystalle; nach Baup krystallisirt sie aus der wässerigen Lösung in vierseitigen Blättchen, gewöhnlich wird sie daraus nur in Form krystallinischer Körner erhalten oder in warzenähnlichen Gebilden oder auch als efflorescirte Masse; auch aus der concentrirten Lösung in Aether wird sie beim freiwilligen Verdunsten zum Theil in Krystallrinden erhalten; der grössere Theil der Säure effloresciгt am Rande; die Säure ist farblos und geruchlos, und schmeckt stark und rein sauer; sie löst sich leicht in kaltem und heissem Wasser, nach Baup in 3 Thln. Wasser von 15° C. und in weniger heissem; sie löst sich in 2 Thln. Alkohol von 88°, und ist leicht in Aether löslich. Die Aconitsäure ist nicht flüchtig; bei 130° C. fängt sie an sich zu färben; bei 140° C. schmilzt sie, und bei 160° C. kommt die Säure in lebhaftes Sieden, wobei sie vollständig zersetzt wird, indem Kohlensäure und Itaconsäure, letztere

[1]) Jahresber. Bd. XIX, S. 401.

zum Theil sich zerlegend in Wasser und Citraconsäure, entweichen; wir die Masse nicht zu stark erhitzt, so enthält der Rückstand noch Aconitsäur neben einem braunen extractähnlichen Körper von herbem und bitteren Geschmack. Stärker erhitzt, bilden sich aus der Säure brenzlich Oele, und es bleibt eine braune zähe Masse, die bei fortgesetzter Stei gerung der Temperatur immer dunkler wird und zuletzt verkohlt.

Regnault hatte angegeben, dass die von ihm aus Equisetum dar gestellte Säure in büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisire und beim vorsichtigen Erhitzen sich unzersetzt verflüchtigen lasse, was Baup bei der von ihm dargestellten Equisetsäure nicht bestätigt fand

Die Aconitsäure an Kalk gebunden, geht in gewöhnlicher Sommerwärme bei durch Caseïn eingeleiteter Gährung in bernsteinsaures Salz über (Dessaignes).

Aconitsaure Salze. Die Aconitsäure kann zu den stärkeren organischen Säuren gezählt werden; sie verbindet sich leicht mit den freien Basen und zersetzt die kohlensauren und auch die essigsauren Salze. Die aconitsauren Salze sind hauptsächlich von L. A. Buchner, und später von Baup untersucht. Die Aconitsäure bildet neutrale Salze $= 3\,RO \,.\, C_{12}H_3O_9$, und saure Salze, namentlich dreifach-saure Salze $= \left\{\begin{matrix} RO \\ 2\,HO \end{matrix}\right\} C_{12}H_3O_9$, deren Bildung dafür spricht, dass die Säure eine dreibasische ist. Anderthalb-saure Salze mit 2 Aeq. Metalloxyd $\left(\left.\begin{matrix} 2\,RO \\ HO \end{matrix}\right\} C_{12}H_3O_9\right)$ scheinen noch nicht dargestellt zu sein.

Die freie Aconitsäure wird schon durch essigsaures Bleioxyd und durch salpetersaures Quecksilberoxyd gefällt, nicht aber durch salpetersaures Bleioxyd oder Silberoxyd; sie färbt die Eisenoxydsalze röthlich, ohne sie zu fällen.

Die neutralen aconitsauren Alkalien sind unkrystallisirbare leicht in Wasser lösliche Verbindungen, sie werden durch Blei- und Silbersalze gefällt, der so erhaltene weisse amorphe flockige Niederschlag wird weder beim längeren Stehen in der Flüssigkeit in der Kälte, noch beim Kochen krystallinisch. Die aconitsauren Alkalien geben weiter mit Quecksilberoxydulsalz einen körnigen weissen Niederschlag, mit Eisenoxydsalzen eine rothbraune gallertartige, und in concentrirter Lösung mit Chlorbarium eine aufgequollene gallertartige Fällung; sie werden durch Kalk-, Magnesia- und Zinkoxydsalze nicht niedergeschlagen.

Aconitsaures Aethyloxyd, $3\,C_4H_5O \,.\, C_{12}H_3O_9$. Der Aconitäther bildet sich leicht beim Einwirken von Salzsäuregas auf die Lösung der Säure in dem fünffachen Gewicht an Alkohol; beim Vermischen mit Wasser scheidet er sich als eine ölartige Flüssigkeit ab.

Nach Marchand bildet sich auch aconitsaures Aethyloxyd, wenn man 2 Thle. Citronsäure mit 3 Thln. Alkohol und 1 Thl. Schwefelsäure einige Stunden kocht, während die überdestillirende Flüssigkeit immer zurückfliesst; bei Zusatz von Wasser soll sich dann Aconitäther abscheiden.

Der reine Aether ist farblos von bitterem Geschmack und kalmusähnlichem Geruch, und hat ein specif. Gewicht von 1,074; er fängt bei 236° C. an zu sieden, zersetzt sich dabei aber grösstentheils, unter Bildung dicker weisser Nebel. Das Destillat enthält wenig unzersetzten Aether, neben einer schwarzen fettigen Substanz (Crasso).

Aconitsaures Ammoniumoxyd. 1) Das neutrale Ammoniaksalz trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein; es kann nicht krystallisirt erhalten werden; die wässerige Lösung verliert beim Stehen an der Luft Ammoniak und wird sauer.

2) Zweifach-saures Salz, $\left\{\begin{matrix} 3\,NH_4O \\ 3\,HO \end{matrix}\right\} + 2\,(C_{12}H_3O_9)$ oder $3\,NH_4O\,.\,C_{12}H_3O_9 + 3\,HO\,.\,C_{12}H_3O_9$ (Baup). Wenn ein Theil Aconitsäure mit Ammoniak genau neutralisirt und dann noch die gleiche Menge Aconitsäure zugesetzt wird, so krystallisirt beim Eindampfen zuerst das dreifach-saure Salz (3), und erst aus der sehr concentrirten Mutterlauge krystallisirt das zweifach-saure Salz. Leichter wird das letztere Salz erhalten, wenn man zu 1 Thl. Aconitsäure nach der Neutralisation mit Ammoniak nur noch $^1/_2$ Thl. Säure hinzufügt und bei gelinder Wärme abdampft; das saure Salz scheidet sich in krystallinischen Krusten ab, welche aus mikroskopischen Prismen bestehen; um die Krystalle zu reinigen, legt man sie auf Fliesspapier unter eine feuchte Glocke, um das anhängende Salz zerfliessen zu machen, und lässt sie dann auf frischem Papier an der Luft trocknen. Das doppeltsaure Salz ist sehr leicht in Wasser löslich, es krystallisirt aber aus der wässerigen Lösung nicht unverändert, sondern zerlegt sich in dreifach-saures Salz, welches herauskrystallisirt, und neutrales, welches gelöst bleibt; deshalb kann es nicht durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden, nur in einer Lösung von neutralem Salz löst es sich ohne Zersetzung (Baup).

Das Salz ist, nach Baup, ein doppelt-saures Salz von der angegebenen Zusammensetzung; seiner Darstellung nach liesse sich annehmen, dass es anderthalb-saures Salz mit 2 Aeq. Ammoniumoxyd ist, $\left(\left\{\begin{matrix} 2\,NH_4O \\ HO \end{matrix}\right\} + C_{12}H_3O_9\right)$; die bei der Analyse erhaltenen Zahlen passen freilich nicht für diese Formel, doch kann das Salz, da es nicht umkrystallisirt werden konnte, durch das schwerer lösliche dreifach-saure Salz verunreinigt gewesen sein. Weitere Untersuchungen müssen hier entscheiden.

3) Dreifach-saures Salz, $\left\{\begin{matrix} NH_4O \\ 2\,HO \end{matrix}\right\} C_{12}H_3O_9$. Wird die neutrale Lösung von aconitsaurem Ammoniak mit doppelt so viel Säure gemengt, als sie enthält, so scheidet sich beim Verdampfen das saure Salz in durchsichtigen Blättchen oder in kugelförmigen Krystallmassen ab. Es löst sich in 6,5 Thln. Wasser von 15°C., leichter in der Wärme, und lässt sich ohne Zersetzung umkrystallisiren.

Aconitsaurer Baryt, $3\,BaO\,.\,C_{12}H_3O_9 + 6\,HO$. Beim Sättigen von Aconitsäure mit Barytwasser, oder beim Fällen von aconitsaurem Ammoniak mit Chlorbarium wird der neutrale aconitsaure Baryt als ein aufgequollener gallertartiger Niederschlag erhalten, der nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen eine dem Thonerdehydrat ähnliche Masse bildet. Das Salz ist kaum in Wasser löslich, bei 110°C. verliert es 6 Aeq. Krystallwasser. Das trockene Salz lässt sich ohne Zersetzung auf 200° C. erhitzen (Buchner). Regnault erhielt durch Fällen von Equisetsäure ein gallertartiges Barytsalz, welches sich in dem neunfachen Gewicht Wasser von 20°C. löste, und nach dem Trocknen das Ansehen glänzender Blättchen zeigte, die nur 3 Aeq. Wasser enthielten.

Das neutrale Salz löst sich in freier Aconitsäure; das dabei entstehende saure Salz ist nicht untersucht.

Aconitsaures Bleioxyd, $3PbO . C_{12}H_3O_9 + 3HO$. Die freie Aconitsäure giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen weissen flokigen Niederschlag, welcher beim Erhitzen mit der Flüssigkeit dichter wird, aber seine amorphe Beschaffenheit nicht verliert; das trockene Salz ist weiss; es ist in Wasser nicht löslich; bei 140° C. geht alles Krystallwasser fort.

Aconitsaures Eisenoxyd, durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Eisenchlorid erhalten, ist ein rostbrauner Niederschlag.

Aconitsaures Kali. 1) Neutrales Salz. Diese Verbindung ist eine gummiartige unkrystallisirbare Masse.

2) Zweifach-saures Salz, nach Baup, $\left.\begin{matrix}3KO\\3HO\end{matrix}\right\} 2C_{12}H_3O_9 + 3HO$. Das Salz wird wie das Ammoniaksalz dargestellt, indem man das neutrale Salz mit halb so viel Säure versetzt, als es schon enthält, in Wasser löst und krystallisirt; die Krystalle werden auf Fliesspapier unter eine feuchte Glocke gebracht, um das anhängende neutrale Salz zerfliessen zu machen, und werden dann an der Luft getrocknet.

Das Salz krystallisirt in durchsichtigen vierseitigen luftbeständigen Blättchen; es löst sich ziemlich leicht in Wasser; aus der Lösung in 3 bis 4 Thln. Wasser scheidet sich dreifach-saures Salz ab, während neutrales Salz in Lösung bleibt.

Baup führt an, dass aus einer Lösung von neutralem Salz, welches mit so viel Säure versetzt wird, als schon darin enthalten ist, beim Abdampfen sich zuerst Krystalle von dreifach-saurem Salz abscheiden, während aus der Mutterlauge beim weiteren Abdampfen danach erst das doppelt-saure Salz krystallirt; es müsste dann sich auch neutrales Salz gebildet haben; ob dieses im Rückstand enthalten ist, hat Baup nicht angeführt.

Dieses Kalisalz ist, wie das entsprechende Ammoniaksalz, vielleicht ein anderthalb-saures Salz, $\left.\begin{matrix}2KO\\HO\end{matrix}\right\} C_{12}H_3O_9$; die Art seiner Darstellung lässt darauf schliessen, und es verdient näher untersucht zu werden.

3) Dreifach-saures Salz, $\left.\begin{matrix}KO\\2HO\end{matrix}\right\} C_{12}H_3O_9$. Das dreifach-aconitsaure Kali krystallisirt immer beim Abdampfen einer Lösung des neutralen Salzes nach Zusatz von freier Aconitsäure; am besten wird 1 Thl. der Säure genau mit kohlensaurem Kali neutralisirt, und dann 2 Thle. Säure zugesetzt. — Das dreifach-saure Salz krystallisirt in dreiseitigen zu concentrischen Büscheln vereinigten Blättchen, zuweilen scheidet es sich als ein krystallinisches Pulver ab. An der Luft wird es nach und nach undurchsichtig, ohne aber sein Gewicht dabei zu verändern. Die Krystalle sind wasserfrei und erleiden, selbst so weit erhitzt dass sie anfangen sich zu bräunen, keinen Gewichtsverlust. Eine bei 15° C. gesättigte Lösung des Salzes enthält $^1/_{12}$ ihres Gewichts an Salz. Beim Kochen mit Wasser erleidet das Salz eine Veränderung, die Lösung wird gelb, und sie enthält wenn sie gesättigt war nach dem Erkalten selbst nach tagelangem Stehen eine grössere Menge Salz als die kalt gesättigte Lösung des unveränderten Salzes.

Aconitsaure Kalkerde, $3CaO . C_{12}H_3O_9 + 6HO$. Das

Salz kommt im Saft von Aconitum und Delphinium, und auch der Equisetum-Arten vor; es findet sich zuweilen krystallisirt im Extract von Aconitum. Direct wird diese Verbindung durch Sättigen der Säure mit Kalk, sowie durch doppelte Zersetzung aus aconitsaurem Alkali erhalten werden.

Wird Aconitsäure in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Kalk gesättigt und die Lösung in der Wärme zur Syrupsdicke abgedampft, so bildet sich beim vollständigen Austrocknen an der Luft eine amorphe brüchige Masse vom Ansehen des arabischen Gummis. Das Salz kann aber auch in kleinen Krystallen erhalten werden, wenn man in die Lösung zuvor einige Krystalle des gebildeten Salzes hineinlegt und dann verdampfen lässt.

Wird aconitsaures Natron in Wasser gelöst, mit Chlorcalcium versetzt und die Lösung bei gelinder Wärme verdunstet, so scheidet sich das Salz in wasserklaren Prismen ab.

Der aconitsaure Kalk einmal in festem Zustande abgeschieden, löst sich bei 15°C. in etwa 98 bis 99 Thln. Wasser; einmal gelöst, scheidet er sich erst bei sehr starker Concentration wieder ab, vielleicht weil in der Lösung eine Verbindung mit einem anderen Gehalt an Wasser enhalten ist.

Das Krystallwasser entweicht grösstentheils bei 100°C., vollständig erst bei höherer Temperatur, bei welcher dann das Salz sich aber auch schon bräunt.

Aconitsaures Kupferoxyd. Durch Sättigen der verdünnten Säure mit kohlensaurem Kupferoxyd, und Abdampfen der grünen Lösung in gelinder Wärme, wird das Kupfersalz als blaugrüne krystallinische Salzkruste erhalten, welche sich nur schwer wieder in Wasser löst.

Beim Kochen von Aconitsäure mit überschüssigem Kupferoxyd bildet sich auch eine grüne Lösung, zugleich scheidet sich aber auch Kupferoxydul ab.

Aconitsaure Magnesia kommt in dem Saft von *Equisetum hyemale* vor; es ist ein leicht lösliches Salz.

Aconitsaures Manganoxydul, $3\,MnO\,.\,C_{12}H_3O_9 + 12\,HO$. Aus der mit kohlensaurem Manganoxydul gesättigten Lösung der Säure scheidet sich beim Abdampfen das Salz nur langsam krystallinisch ab. Durch Umkrystallisiren wird es rein in durchsichtigen rosenrothen octaëdrischen Krystallen erhalten; die Krystalle sind an der Luft unveränderlich; sie lösen sich nur wenig, aber ohne Veränderung, in kaltem Wasser; auch laues Wasser zersetzt sie nicht, durch kochendes Wasser werden sie unter theilweiser Zersetzung gelöst, und die Lösung ist dann trübe, wird aber bei Zusatz von etwas freier Säure wieder klar.

Aconitsaures Natron. 1) Neutrales Salz. Das neutrale Salz giebt beim Eindampfen eine amorphe sehr hygroskopische, in Alkohol unlösliche Masse.

2) Zweifach-saures Salz, $\left\{\begin{matrix}3\,NaO\\3\,HO\end{matrix}\right\} 2\,C_{12}H_3O_9 + 12\,HO$. Wird 1 Thl. Aconitsäure mit Natron gesättigt, und dann mit 1 Thl. freier Säure gemischt, so scheidet sich beim Abdampfen der wässerigen Lösung das saure Salz aus der concentrirten Flüssigkeit als ein krystallinisches Pulver ab. Wird die concentrirte wässerige Lösung vorsichtig mit Alkohol übergossen, so krystallisirt das gleiche saure Salz in glimmerar-

tigen Blättchen. Das Salz löst sich bei 15° C. in 2 Thln. Wasser; es verliert an der Luft 8 Aeq. Wasser; bei 100° C. gehen die weiteren 4 Aeq. Krystallwasser fort; das trockene Salz nimmt aber diese letztere Menge wieder schnell an der Luft auf.

Aconitsaures Quecksilberoxyd. Beim Vermischen von Quecksilberchloridlösung mit aconitsaurem Natron entsteht höchstens ein geringer Niederschlag. Wird Quecksilberoxyd mit freier in Wasser gelöster Aconitsäure in der Wärme behandelt, so erhält man die Verbindung als weisses Pulver, welches in Wasser nicht löslich ist, durch Erhitzen damit aber zersetzt und dann grau wird.

Aconitsaures Quecksilberoxydul wird durch doppelte Zersetzung als weisser feinkörniger Niederschlag erhalten.

Aconitsaures Silberoxyd, $3AgO . C_{12}H_3O_9$. Das Salz wird beim Fällen von aconitsaurem Alkali mit salpetersaurem Silberoxyd als ein weisser amorpher Niederschlag erhalten, der auch beim Erwärmen in der Flüssigkeit nicht krystallinisch wird. Der Niederschlag schwärzt sich am Licht; über 150° C. erhitzt, zersetzt er sich mit schwacher Verpuffung, wobei sich ein brauner Rauch bildet. Das Salz ist unlöslich in Wasser, beim Kochen damit wird es zersetzt, und ein Theil des Silbers ohne Gasentwickelung reducirt, zugleich bildet sich ein schwerlösliches Silbersalz, dessen Säure durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden kann; sie ist verschieden von der Weinsäure und Citronsäure, und scheint eine noch unbekannte Säure zu sein.

Aconitsaures Zinkoxyd ist ein leichtlösliches Salz. *Fe.*

Acorus Calamus. Das Kraut dieser Pflanze mit der Wurzel, die aber zuerst geschält war, eingeäschert, gab 6,90 Proc. Asche; diese enthält in 100:

32,92	Kali,
14,66	Chlorkalium,
2,84	Chlornatrium,
11,48	Kalk,
7,71	Magnesia,
1,42	Manganoxyduloxyd,
2,77	phosphorsaures Eisenoxyd,
12,34	Phosphorsäure,
5,06	Schwefelsäure,
5,40	Kohlensäure,
2,40	Kieselsäure,

Fe.

Acrene nannte Laurent den Kohlenwasserstoff, C_6H_4, dessen Hydrat das Allyloxyd (s. d. Art.) sein sollte.

Acrolein, Acrol, Acryloxydhydrat, Acryl- oder Acroxylwasserstoff. Ein flüchtiger ölartiger Körper; die dem Aldehyd entsprechende Verbindung der Allylreihe.

Das unreine Acrolein ist von Brandes 1838 beschrieben, das reine 1843 von Redtenbacher zuerst dargestellt und genauer untersucht worden. Seine empirische Zusammensetzung ist $= C_6H_4O_2$; da es seinem ganzen Verhalten nach dem Aldehyd analog ist, so muss man es diesem analog als das Oxydhydrat eines sauerstofffreien Radicals C_6H_3 oder $(C_4H_3)C_2$ oder als die Wasserstoffverbindung eines sauerstoffhaltenden Radicals $C_6H_3O_2$ oder $(C_4H_3)C_2O_2$ ansehen; darnach

wird die rationelle Zusammensetzung durch die Formel $HO.(C_4H_3)C_2O$ oder $H.(C_4H_3O_2)$ C_2 ausgedrückt.

Das Acrolein bildet sich bei der Destillation von Glycerin oder von Lipyloxyd haltenden Fetten für sich oder mit Wasser entziehenden Körpern, sowie bei der Einwirkung von oxydirenden Körpern auf Allylalkohol (im letzten Falle neben Acrylsäure, Hofmann und Cahours). Seine Bildung aus Glycerin oder Lipyloxyd beruht hiernach auf Ausscheidung von Wasser. Das Glycerin ($C_6H_8O_6$) geht durch Verlust von 4 HO in Acrolein über. Der Allylalkohol ($C_6H_6O_2$) wird, analog wie der Aethylalkohol in Aldehyd, bei der Einwirkung von Chromsäure oder Platinmohr, durch Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff unter Bildung von Wasser (2 HO) in Acrolein verwandelt. Dabei oxydirt sich ein Theil desselben sogleich weiter zu Acrylsäure.

Die Darstellung des Acroleins ist wegen seiner Flüchtigkeit, seines betäubenden Geruchs und der grossen Oxydationsfähigkeit mit Schwierigkeiten verbunden. Alle Methoden liefern nur sehr geringe Ausbeute. Das zweckmässigste Verfahren ist, nach Redtenbacher, Destillation von Glycerin mit saurem schwefelsauren Kali oder wasserfreier Phosphorsäure. Beim Mischen des Glycerins mit letzterer erwärmt sich die Masse von selbst unter Ausstossung von Acroleindämpfen. Gegen das Ende der Destillation wird sie zähe und zeigt grosse Neigung überzusteigen.

Das Destillat wird in einem mit der Retorte verbundenen Liebig'schen Kühlapparat, welcher in eine abgekühlte Vorlage luftdicht mündet, condensirt. Zur Ableitung der sich entwickelnden, mit Acroleindämpfen imprägnirten Gase geht aus der Vorlage eine lange Röhre in den Schornstein oder unter den Rost eines geheizten gut ziehenden Ofens. Das Destillat besteht aus einer obenauf schwimmenden ölartigen Schicht von unreinem Acrolein, und einer wässerigen sauren Flüssigkeit, welche, ausser aufgelöstem Acrolein, Acrylsäure und deren Zersetzungsproducte, und wenn man saures schwefelsaures Kali zur Darstellung angewandt hat auch schweflige Säure enthält.

Das ganze Destillat wird, um jene Säuren zu binden, mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat vermischt und nachher bei gelinder Wärme rectificirt, das Uebergehende über vollkommen neutralem Chlorcalcium entwässert und das Acrolein im Wasserbade davon abdestillirt. Redtenbacher schreibt vor, alle diese Operationen der Reihe nach in zusammenhängenden geschlossenen Apparaten vorzunehmen, so dass die Vorlage der ersten Destillation zum Destillirgefäss der zweiten Operation dient u. s. f., und die ganze Vorrichtung mit Kohlensäure zu füllen, um die Sauerstoffabsorption des Acroleins aus der Luft und die Bildung von Acrylsäure zu verhindern.

Das Acrolein ist im reinen Zustande eine wasserhelle farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von einem höchst penetranten, Augen und Nase heftig afficirenden und eigenthümlichen Geruch, der leicht erkennbar ist, und dessen Bildung daher mit Sicherheit auf die Gegenwart von Glycerin oder Lipyloxyd schliessen lässt. Die Dämpfe bewirken leicht Augenentzündung und in etwas grösserer Menge eingeathmet Ohnmacht, ohne indess giftig zu sein. Es besitzt einen brennenden Geschmack, siedet bei circa 52° C., ist leicht entzündlich und brennt mit heller weisser Flamme; es ist specifisch leichter als Wasser und bedarf davon etwa 40 Thle. bei 15° C. zur Auflösung. In Aether

löst es sich leicht. Das durch den Versuch gefundene specif. Gewicht seines Dampfes ist = 1,897. Die wässerige Lösung, frisch bereitet reagirt gleich dem reinen wasserfreien Acrolein neutral, aber dem Zutritt der Luft ausgesetzt, schon nach kurzer Zeit sauer. Das Acrolein zeigt sich in seinem Verhalten dem Aldehyd sehr ähnlich. Beim Aufbewahren auch in gut geschlossenen Gläsern zersetzt es sich; zuweilen wird es selbst in zugeschmolzenen Glasröhren nach kurzer Zeit fest Zum Sauerstoff zeigt es eine grosse Verwandtschaft, stärker noch als selbst das Aldehyd; es zieht daher an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff auf, und geht in Folge eines reinen Oxydationsprocesses durch Bindung von 2 Aeq. Sauerstoff rasch in Acrylsäurehydrat über.

Das Acrolein geht nicht ohne Zersetzung Verbindungen mit anderen Körpern ein, und scheint noch unbeständiger zu sein als Aldehyd Unter Wasser bildet sich schnell Disacryl (s. unten) neben Essigsäure und Ameisensäure. Chlor und Brom erzeugen damit unter Bildung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure einen schweren ätherartigen, nicht näher studirten öligen Körper, von dem sich die letzten Antheile jener Säuren schwer abscheiden lassen. Von concentrirter Schwefelsäure wird es geschwärzt und unter Ausgabe von schwefliger Säure völlig verkohlt. Salpetersäure oxydirt es leicht und mit einer Art Verpuffung, wobei sich unter Entwickelung von Stickoxydgas Acrylsäure Ameisensäure und Essigsäure bilden. Chromsäure verwandelt es fast vollständig in Essigsäure.

Die kaustischen Alkalien wirken zersetzend auf Acrolein ein. Bringt man dasselbe mit einer concentrirten Auflösung von kaustischem Kali oder mit Kalkhydrat in Berührung, so tritt eine lebhafte Reaction ein der eigenthümliche Acroleingeruch verschwindet schnell, und statt dessen zeigt sich, wie bei der gleichen Behandlung von gewöhnlichem Aldehyd ein gewürzhafter zimmtähnlicher, zugleich aber unangenehmer Geruch. Es bilden sich dabei zwei nicht näher untersuchte Harze, welche Redtenbacher als Acrylharze bezeichnet; das eine ist in wässeriger Kalilauge, sowie in einem Gemenge von Alkohol und Aether löslich das andere ist darin unlöslich. Die Harze sind reicher an Sauerstoff und ärmer an Kohlenstoff als das Acrolein. Eine nähere Untersuchung derselben fehlt, wie bei dem Aldehydharz.

Werden Auflösungen von Ammoniak und Acrolein in Aether vermischt, so verschwindet der Geruch des Acroleins und ein weisser nicht krystallinischer indifferenter Körper scheidet sich aus, welcher übrigens nicht näher untersucht ist. Nach Zusatz von Säuren kommt daraus der Acroleingeruch nicht wieder zum Vorschein.

Bleihyperoxyd wirkt auf Acrolein nicht oxydirend ein; salpetersaures Silberoxyd oxydirt es leicht (s. Acrylige Säure), und durch Silberoxyd wird es schnell zu Acrylsäure (s. d. Art.).

Disacryl, Disacron (Berzelius). Wenn Acrolein längere Zeit mit Wasser in Berührung ist, so setzt sich daraus ein weisser flockiger, unkrystallinischer Körper ab, und das Wasser nimmt eine saure Reaction an.

Dieselbe Verbindung bildet sich auch, wenn man die flüchtigsten Producte der Destillation von Fetten mit Wasser stehen lässt; auch wenn reines wasserfreies Acrolein der Luft ausgesetzt wird, so verwandelt es sich häufig schon nach wenigen Augenblicken in jene weisse

..ige Substanz. Eine analoge Veränderung erleidet es allmälig selbst in verschlossenen Gefässen, ohne dass ein anderer Körper hinzutritt.

Diese Substanz ist von Redtenbacher Disacryl genannt. Sie bildet mit Wasser ausgewaschen und getrocknet, ein lockeres und unkrystallinisches, geschmack- und geruchloses, durch Reiben stark elektrisch werdendes Pulver, welches in Wasser, Alkohol, Aether, den ätherischen Oelen, so wie in Säuren und Alkalien vollkommen unlöslich ist und sich, bis 100° C. erhitzt, unverändert bleibt. Seine Zusammensetzung kann nach der Analyse von Redtenbacher (61,1 Kohlenstoff, 7,4 Wasserstoff) vielleicht durch die Formel $C_{10}H_7O_4$ ausgedrückt werden; dieser Formel nach könnte der Körper entstanden sein aus 2 Aeq. Acrolein durch das Austreten von C_2H, d. i. das Radical der Ameisensäure, Formyl. In der wässerigen Flüssigkeit, woraus sich das Disacryl abgesetzt hat, finden sich Ameisensäure und Essigsäure; ob diese mit dem Disacryl aus dem Acrolein entstanden sind, oder durch vollständige Zersetzung eines Theils desselben, ist nicht entschieden, und daher bleibt auch die für Disacryl angegebene Formel unsicher, weil jede Controle für ihre Richtigkeit fehlt. Ob der weisse flockige Körper, welcher sich in einem, reines Acrolein enthaltenden hermetisch verschlossenen Röhrchen aus jenem abscheidet, wenn es einige Zeit sich überlassen wird, mit dem aus der wässerigen Lösung sich niederschlagenden Disacryl identisch ist, wurde nicht ermittelt. Vielleicht ist dieser Körper nur eine isomerische Modification des Acroleins, während das gewöhnliche Disacryl sich durch Aufnahme der Elemente des Wassers gebildet hat.

Eine andere dem Disacryl im Aeusseren sehr ähnliche Verbindung erhielt Redtenbacher einmal unter ähnlichen Verhältnissen und aus gleichen Substanzen, woraus jenes sich abzusetzen pflegt. Sie ist von ihm

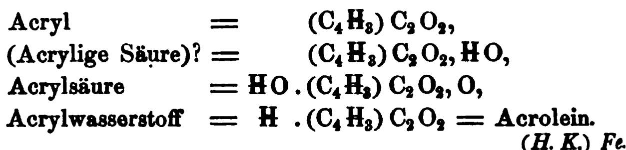
Disacrylharz genannt worden. Es bildet ein weisses unkrystallinisches, sehr schwierig zu trocknendes Pulver, schmilzt bei 100° C. zu einer durchsichtigen gelblichen Masse, und wird nach dem Erkalten spröde wie Harz. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und den Alkalien. Die alkoholische Lösung zeigt eine saure Reaction, sie giebt mit den Salzen der schweren Metalloxyde, z. B. mit Blei- und Kupferoxydsalzen, Niederschläge. Aus der alkoholischen Lösung wird das Harz durch Wasser, wie aus der Lösung in Alkalien durch Säuren unverändert gefällt. Nach der Analyse kann man die Formel $C_{20}H_{13}O_6$ berechnen, danach enthielte es die Elemente von 2 Aeq. Disacryl, minus 1 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Sauerstoff. Man kann aus den von Redtenbacher erhaltenen Zahlen (66,6 Kohlenstoff, 7,3 Wasserstoff) aber auch die Formel $C_{24}H_{15}O_7$ ableiten, das wären die Elemente von 4 Aeq. Acrolein, aus dem 1 Aeq. Wasser ausgeschieden wäre. Von welchen Umständen seine Bildung abhängig ist, hat nicht ermittelt werden können. *(H. K.) Fe.*

Acryl, von Hofmann und Cahours, s. Allyl.

Acryl, von Kolbe. In einer Reihe zunächst aus dem Glycerin und aus Lipyloxydverbindungen abstammender Körper muss man ein gemeinschaftliches Radical annehmen, welches man nach dem Vorkommen im Acrolein als Acryl bezeichnet. Die empirische Zusammen-

setzung dieses Radicals ist C_6H_3, oder richtiger wahrscheinlich $C_6H_3O_2$, weshalb man es auch zur Unterscheidung Acroxyl nennen kann.

Die Acrylverbindungen stehen zu den Allylverbindungen (s. d.) unbedingt in demselben Verhältniss wie die Verbindungen des Acetyls zu denen des Aethyls, und sie stimmen in ihrem chemischen Verhalten und ihren Eigenschaften mit jenen so nahe überein, dass man in beiden eine analoge Gruppirung der Atome annehmen darf. In Uebereinstimmung mit der bei dem Acetyl über die Constitution desselben aufgestellten Hypothese lässt sich das Acryl als ein gepaartes Radical betrachten, worin der Kohlenwasserstoff C_4H_3 mit 2 At. Kohlenstoff in gepaarter Verbindung enthalten ist, $= (C_4H_3)C_2$, oder wenn man ein sauerstoffhaltendes Radical annimmt, $= (C_4H_3)C_2O_2$. Die Zusammensetzung der bis jetzt bekannten Acrylverbindungen würde dieser Betrachtungsweise gemäss durch folgende Formeln auszudrücken sein:



Acryl $= (C_4H_3)C_2O_2$,
(Acrylige Säure)? $= (C_4H_3)C_2O_2, HO$,
Acrylsäure $= HO . (C_4H_3)C_2O_2, O$,
Acrylwasserstoff $= H . (C_4H_3)C_2O_2 =$ Acrolein.

(H. K.) Fe.

Acrylal, Acrylaldehyd s. **Acrolein.**

Acrylalkohol, nennen **Hofmann** und **Cahours** den **Allylalkohol.**

Acrylammoniak ist wahrscheinlich der bei Einwirkung von Ammoniak auf Acrolein entstehende (unter **Acrolein** S. 160 erwähnte) Körper.

Acrylen s. **Allylalkohol,** Zersetzung durch Phosphorsäure.

Acrylharze nennt **Redtenbacher** die bei Einwirkung von Alkalien auf Acrolein entstehenden Producte (s. **Acrolein**).

Acrylhydrür s. **Acrolein.**

Acrylige Säure. Wird eine wässerige Auflösung von Acrolein mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so entsteht ein weisser käsiger Niederschlag, welcher sich beim Auswaschen oder beim Kochen, besonders nach Zusatz von ein paar Tropfen Ammoniak reducirt, ohne jedoch, wie bei der Aldehydreaction, einen Metallspiegel zu erzeugen. Die Flüssigkeit nimmt dabei den Geruch nach Essigsäure und Acrylsäure an. **Redtenbacher** vermuthet, dass sich hierbei eine der acetyligen Säure entsprechende höhere Oxydationsstufe des Acryls bilde, eine Säure von der Zusammensetzung $HO . C_6H_3O_2$. Die Entscheidung dieser Frage ist künftigen Untersuchungen vorbehalten.

(H. K.) Fe.

Acryloxydhydrat s. **Acrolein.**

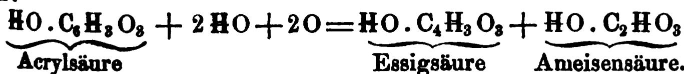
Acrylsäure, — **Acronsäure** (**Berzelius**). — Die höchste Oxydationsstufe des Acrylradicals; die der Essigsäure entsprechende Verbindung der Allylreihe. Die Säure ist 1843 von **Redtenbacher** entdeckt. Das Acrylsäurehydrat hat die Zusammensetzung $= C_6H_4O_4$; ihre rationelle Formel $= HO . (C_4H_3)C_2O_2, O$. Sie hat dieselbe

procentische Zusammensetzung wie die Brenzgallussäure, und wie, nach *Stein*, die trockene Rutinsäure ($C_{12}H_8O_8$).

Die wasserhaltige Acrylsäure entsteht, wie bereits beim Acrolein erwähnt worden ist, durch Oxydation desselben an der Luft. In reichlicherer Menge erhält man sie durch Behandlung desselben mit Silberoxyd. Redtenbacher benutzt dazu unreines Acrolein, wie man es bei der Destillation von Fett gewinnt, und zwar nimmt er die zwischen 40° bis 60° C. übergehenden Portionen des rectificirten Fettdestillats, nachdem sie über Chlorcalcium entwässert sind. Bei dem Zusammenbringen des Acroleins mit überschüssigem Silberoxyd tritt eine lebhafte Reaction und Erwärmung ein, in Folge deren das Acrolein grösstentheils sich verflüchtigt. Das Gefäss wird daher mit dem unteren Ende eines Liebig'schen Kühlapparates verbunden, wodurch sich das abdestillirende Oel stets wieder condensirt und auf das Silberoxyd zurückfliesst, welches sich dadurch in schwarzes metallisches Silber verwandelt, und die Glaswände mit einem Metallspiegel überzieht. Nach mehreren Tagen ist der Geruch des Acroleins verschwunden. Man fügt alsdann Wasser hinzu und destillirt im Wasserbade, damit die zuvor mit dem Acrolein gemengten fremden flüchtigen Oele abdunsten. Zuletzt wird der Rückstand mit mehr Wasser aufgekocht, kochend heiss filtrirt, und im Dunkeln erkalten gelassen. Das in kaltem Wasser schwer lösliche acrylsaure Silberoxyd scheidet sich dabei in Drusen von blumenkohlartiger Form krystallinisch aus. Um die Acrylsäure aus diesem noch nicht ganz reinen Salze zu gewinnen, soll man es mit Schwefelwasserstoff zerlegen, die saure vom Schwefelsilber und Schwefelwasserstoff befreite Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron sättigen, und das zur Trockne abgedampfte Natronsalz mit Schwefelsäure destilliren.

Das Acrylsäurehydrat wird aus dem Silbersalz erhalten, indem man es sorgfältig trocknet und gepulvert in einem mit Eis umgebenen Retörtchen durch trockenes Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Die starke Wärmeentwickelung, welche dabei eintritt, verursacht gewöhnlich eine partielle Zerlegung der Säure selbst. Erst gegen Ende der Zersetzung des Salzes darf der Process durch gelindes Erwärmen unterstützt werden. Das von Redtenbacher erhaltene Product enthielt in Folge jener Zerlegung der Säure selbst immer noch etwas Wasser beigemischt.

Das Acrylsäurehydrat bildet im concentrirtesten Zustande eine wasserhelle stark saure Flüssigkeit von einem der Essigsäure ähnlichen angenehm sauren Geruch, der sich aber von jener durch einen etwas brenzlichen, an sauren Braten erinnernden Nebengeruch unterscheidet. Sie ist in Wasser in allen Verhältnissen löslich, wird bei 0° C. noch nicht fest, und kocht bei einer 100° C. wenig übersteigenden Temperatur. Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure sind ohne Einwirkung darauf, aber Salpetersäure und andere stark oxydirende Mittel verwandeln sie in Ameisensäure und Essigsäure. Mit überschüssigen kaustischen alkalischen Basen längere Zeit in Berührung, geht sie zuletzt durch Oxydation an der Luft auch in Essigsäure und Ameisensäure über:



$$\underbrace{HO.C_6H_3O_3}_{\text{Acrylsäure}} + 2HO + 2O = \underbrace{HO.C_4H_3O_3}_{\text{Essigsäure}} + \underbrace{HO.C_2HO_3}_{\text{Ameisensäure.}}$$

Acrylsaure Salze. Sie sind mit Ausnahme des Silbersalzes im Wasser leicht löslich und grösstentheils krystallisirbar, überhaupt

den essigsauren Salzen sehr ähnlich. Sie werden am besten durch Neutralisiren der freien Säure mit den betreffenden kohlensauren Basen erhalten. — Ob ein acrylsaures Aethyloxyd existirt, ist zweifelhaft. Als Redtenbacher acrylsaures Natron mit Alkohol und Schwefelsäure destillirte, erhielt er ein bei 63° C. siedendes, nicht sehr dünnflüssiges wasserklares Product von angenehmem aromatischen Geruch; dasselbe erlitt während des Entwässerns über Chlorcalcium eine merkliche Veränderung, wurde dünnflüssiger und ging zuletzt ganz in Essigäther über. Redtenbacher vermuthet, dass das Chlorcalcium alkalisch gewesen und in Folge dessen die Umänderung des Acryläthers in Essigäther erfolgt sei, hält es jedoch auch für möglich, dass sich gleich anfangs bei der Behandlung des acrylsauren Salzes mit Alkohol und Schwefelsäure die Essigsäure daraus gebildet haben könne.

Acrylsaurer Baryt, $BaO . C_6H_3O_3$, trocknet zu einer gummiartigen spröden Masse ein, die keine Spur von Krystallisation zeigt, auch wenn das Salz sich aus der alkoholischen Lösung absetzt.

Acrylsaures Natron, $NaO . C_6H_3O_3 + 5 HO$, krystallisirt in kleinen, durchsichtigen, an der Luft verwitternden Prismen von bittersalzigem Geschmack, welche bei 100° C. 32,5 Proc., entsprechend 5 Aeq., Wasser verlieren. Es ist in Wasser leicht löslich und unterscheidet sich dadurch von dem essigsauren Natron, welches aus einer gemeinschaftlichen Lösung zuerst fast vollkommen auskrystallisirt, während jenes grösstentheils in der Mutterlauge zurückbleibt.

Acrylsaures Silberoxyd, $AgO . C_6H_3O_3$. Das beim Behandeln des Acroleins mit Silberoxyd erhaltene unreine acrylsaure Silberoxyd wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Das Salz krystallisirt aus der kochenden wässerigen Lösung beim Erkalten in weissen, zarten seideglänzenden Krystallnadeln, die mit dem essigsauren Salze die grösste Aehnlichkeit haben. Sie sind in kaltem Wasser sehr schwer löslich, werden am Lichte langsam, aber bei 100° C., besonders im feuchten Zustande, sehr rasch geschwärzt. Auch beim Wiederauflösen in kochendem Wasser wird das Salz zum grossen Theile zersetzt, während es in der anfänglichen Mutterlauge das Kochen ohne merkliche Veränderung erträgt. Eben so wenig lässt sich die letzte Mutterlauge durch Abdampfen concentriren; unter Abscheidung von metallischem Silber entweichen dabei Acryl- und Essigsäure.

Durch Gefrieren der Mutterlauge scheiden sich daraus perlmutterglänzende schuppige Krystalle ab, auch erhielt Redtenbacher das Salz einmal in Gestalt eines feinen sägespänartigen Pulvers. In beiden Formen besitzt es mit den obigen Krystallen gleiche Zusammensetzung. Das trockene Salz zersetzt sich beim Erhitzen über 100° C. unter schwacher Detonation; es entwickeln sich gelbe saure Dämpfe, und es bleibt eine voluminöse Masse von Kohle haltendem Silber. *(H. K.) Fe.*

Acrylwasserstoff s. Acrolein.

Actinolith, **Actinot** syn. mit Strahlstein (s. Hornblende, erste Aufl. Bd. III, S. 914).

Adam eine alchymistische Bezeichnung des *Lapis philosophorum*.

Adepten hiessen früher Diejenigen, welche es bis zur Verfertigung des Steins der Weisen und der Panacee des Lebens gebracht hat-

ten; die, welche noch nicht Meister in dieser Kunst waren, hiessen Alchymisten, die Anfänger oder Schüler waren die Philosophen. *P.*

Adiaphanspath, prismatischer, syn. mit Saussurit.

Adiaphanspath, pyramidaler, syn. mit Gehlenit (s. erste Auflage des Handwörterbuchs, Bd. III, S. 426).

Adipinsäure, *Acide adipique*, von Laurent[1]) 1837 entdeckt; ein Oxydationsproduct der Stearinsäure, Margarinsäure und der Oelsäure und vielleicht anderer Fettsäuren, durch Einwirkung von Salpetersäure entstehend.

Die Säure ist nach Laurent auch von Bromeis[2]), von Smith[3]) und von Malaguti[4]) dargestellt und untersucht; Laurent hatte für dieselbe zuerst die Formel $HO . C_6H_5O_4$ gegeben, welche Zusammensetzung auch Malaguti fand; danach hätte die Säure dieselbe empirische Zusammensetzung wie oxalsaures Aethyloxyd ($C_4H_5O . C_2O_3$). Bromeis und nach ihm Smith untersuchten eine Säure, welche nach ihrer Angabe in ihren wesentlichen Eigenschaften mit der von Laurent beschriebenen übereinstimmt; ihren Analysen nach ist diese Säure zweibasisch und ihre Zusammensetzung $= 2HO . C_{14}H_9O_7$. Obschon Laurent bei einer zweiten Untersuchung[5]) der Säure auch diese letztere Zusammensetzung fand, so ist doch wahrscheinlich die von Bromeis und von Smith dargestellte Säure nicht identisch mit der von Laurent und Malaguti untersuchten, hierauf weist auch der wesentlich verschiedene Schmelzpunkt hin. Es muss für jetzt unentschieden bleiben, ob jene Säure eine eigenthümliche ist, oder ob es etwa unreine Adipinsäure ist, was bei der Schwierigkeit, sie von der Pimelinsäure und der Lipinsäure vollständig zu trennen, leicht der Fall sein kann. Laurent[6]) hat auch in einer dritten Untersuchung seine erste Formel als richtig bestätigt, er glaubt aber das Atomgewicht verdoppeln zu müssen, so dass die Säure $2HO . C_{12}H_8O_6$ sei; und danach gehört sie in die homologe Reihe der zweibasischen Säuren, welche mit der Bernsteinsäure ($2HO . C_8H_4O_6$) beginnt, oder mit der Oxalsäure wenn man die letztere $= 2HO . C_4O_6$ nimmt, in welche Reihe die verwandte Lipinsäure ($2HO . C_{10}H_6O_6$), Pimelinsäure ($2HO . C_{14}H_{10}O_6$), Korksäure ($2HO . C_{16}H_{12}O_6$), Brenzölsäure ($2HO . C_{20}H_{16}O_6$) gehören; die Adipinsäure steht also in der Mitte zwischen Lipinsäure und Pimelinsäure.

Zur Darstellung der Oxydationsproducte der Oelsäure wird 1 Thl. Oelsäure mit 1 Thl. Salpetersäure 12 Stunden gekocht; die ölige Schicht wird, nachdem sie von der sauren Flüssigkeit getrennt ist, noch 6 mal auf gleiche Weise mit je 1 Thl. Salpetersäure behandelt; die sauren Flüssigkeiten werden wiederholt abgedampft und bleiben mehrere Tage in der Kälte stehen, um alle krystallisirbaren Säuren, Korksäure und Pimelinsäure, abzuscheiden. Die Mutterlauge enthält vorzüglich Lipinsäure und Adipinsäure in Salpetersäure gelöst; man verdampft

---

[1]) Journ. de chim. et phys. [2.] Bd. LXVI, p. 166. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXV, S. 105. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLII, S. 252. — [4]) Annal. de chim. et phys. [3.] Bd. XVI, p. 84. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVII, S. 314. — [6]) Compt. rend. de l'acad. Bd. XXXI, p. 352.

diese Lösung bei sehr gelinder Wärme, weil bei stärkerem Erhitzen leicht Zersetzung und Schwärzung der Masse sich zeigt; die Flüssigkeit bleibt nach dem jedesmaligen Abdampfen 2 bis 3 Tage zum Krystallisiren stehen; es scheidet sich dabei eine braune Krystallmasse ab, welche hauptsächlich aus Adipinsäure und Lipinsäure besteht, sie wird zuerst durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt, dann in Aether gelöst, welcher einige braune fremdartige Materien ungelöst zurücklässt, und das Filtrat dann zur Krystallisation hingestellt, bis die Hälfte des Aethers verdunstet ist; die Krystalle, welche sich hierbei abgeschieden haben, sind Adipinsäure, welche durch 2- bis 3maliges Auflösen in Alkohol gereinigt werden muss, wobei man die Lösung nur langsam verdunsten lässt, damit alle anhängende Lipinsäure in der Mutterlauge zurückbleibt.

In grosser Menge soll, nach Malaguti, die Adipinsäure erhalten werden, wenn Schweineschmalz mit käuflicher Salpetersäure in einer mit Vorlage versehenen Retorte anhaltend gekocht wird, die abdestillirte Säure mehrere Mal zurückgegossen und von Zeit zu Zeit auch neue Säure hinzugefügt wird, bis die fette Masse gänzlich verschwunden ist und aus der sauren Flüssigkeit beim Erkalten Krystalle sich abzusetzen beginnen.

Die Flüssigkeit wird dann im Wasserbade so weit abgedampft, dass sie beim Erkalten ganz zu einer krystallinischen Masse erstarrt, welche auf einem Trichter gesammelt, zuerst mit concentrirter, dann mit verdünnter Salpetersäure, zuletzt mit kaltem Wasser gewaschen, und zur vollständigen Reinigung einige Mal aus heissem Wasser umkrystallisirt wird, wobei man jedesmal nur die erste Krystallisation sammelt. Durch weiteres Abdampfen der Mutterlauge scheidet sich nach dem Erkalten noch mehr reine Adipinsäure ab, und nur die letzten Mutterlaugen geben unreine Krystalle. Im Ganzen beträgt, nach Malaguti, die ganze Menge der so dargestellten reinen Adipinsäure etwa $^4/_5$ vom Gewicht der ursprünglichen Krystallmasse.

Diese Säure findet sich auch neben Korksäure unter den Oxydationsproducten des Wallraths durch Salpetersäure (Laurence Smith[1]).

Die Adipinsäure bildet aus Wasser krystallisirt warzenförmige, meist bräunliche Gruppirungen feiner strahlig zusammengesetzter Prismen, welche in der Form der Pimelinsäure sehr ähnlich sind, doch sind sie weniger hart und fest, und haben einen schwächeren Geschmack als diese; die Säure schmilzt bei 130° C., und schiesst beim Erkalten in grossen platten Nadeln an (Laurent, Malaguti). Die von Bromeis dargestellte Säure bildet weiche Körner, welche bei 145° C. schmelzen. — Die Adipinsäure lässt sich ohne Zersetzung destilliren, und sublimirt schon unterhalb ihres Siedepunktes in Gestalt von federförmigen Krystallen; sie löst sich in Wasser, in Alkohol und Aether auf, leicht in der Siedhitze, etwas weniger leicht in der Kälte, doch braucht sie auch von kaltem Wasser, nach Bromeis, nicht viel mehr als ihr gleiches Gewicht.

Beim Zusammenschmelzen von Adipinsäure mit Kalihydrat wird Wasserstoff abgeschieden, und es bildet sich eine farblose Salzmasse, aus welcher Schwefelsäure eine flüchtige Säure abscheidet, die den Geruch nach Schweiss zeigt.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLII, S. 252.

Es sind einige Salze der Adipinsäure dargestellt, aber nicht genau beschrieben; die wässerige Lösung des adipinsauren Ammoniaks wird nicht gefällt durch die Salze der erdigen Alkalien und der meisten schweren Metalloxyde, sie wird namentlich nicht von Blei- und Kupfersalzen gefällt, wodurch die Adipinsäure sich von der Pimelinsäure unterscheidet.

Adipinsaures Aethyloxyd, $2C_4H_5O . C_{12}H_8O_6$. Dieser Aether, von Malaguti dargestellt, bildet sich beim Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas, und scheidet sich nach Zusatz von Wasser als eine ölartige Flüssigkeit ab, welche in hohem Grade den aromatischen Geruch nach Reinette-Aepfeln zeigt und einen bitteren und zugleich kaustischen Geschmack besitzt; der Aether hat ein specif. Gewicht von 1,001 bei 20,5°C., er siedet bei 230°C., wird aber dadurch zersetzt. Von Chlor wird er unter Entwickelung von Salzsäure zerlegt (Malaguti).

Laurent hat die Zusammensetzung einiger anderen Salze angegeben, ohne ihre Eigenschaften weiter zu beschreiben [1]).

Adipinsaurer Baryt ist $2BaO . C_{12}H_8O_6$.

Adipinsaures Bleioxyd hat die Zusammensetzung $2PbO . C_{12}H_8O_6$.

Adipinsaures Eisenoxyd scheidet sich aus dem Ammoniaksalz auf Zusatz von Eisenchlorid als ein blassziegelrother Niederschlag ab.

Adipinsaurer Kalk, $2CaO . C_{12}H_8O_6 + 4HO$. Aus einem Gemisch von adipinsaurem Ammoniak und Chlorcalcium scheidet sich auf Zusatz von Weingeist dieses Salz in mikroskopischen Nadeln ab, welche bei 100°C. 4 Aeq. Krystallwasser verlieren.

Adipinsaures Silberoxyd, $2AgO . C_{12}H_8O_6$, wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit überschüssigem salpetersauren Silberoxyd als ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten.

Adipinsaurer Strontian, $2SrO . C_{12}H_8O_6 + 4HO$. Das Salz wird wie das Kalksalz dargestellt, und krystallisirt wie dieses in mikroskopischen Nadeln, welche in der Wärme das Krystallwasser abgeben.

Bromeis hatte mit der von ihm dargestellten Adipinsäure, deren Zusammensetzung er als zweibasische Säure zu $2HO . C_{14}H_9O_7$ angiebt, folgende Salze dargestellt.

Adipinsaures Ammoniumoxyd ($2NH_4O . C_{14}H_9O_7$) krystallisirt in Nadeln; die Lösung des Salzes wird durch Eisenoxydsalze ziegelroth, durch basisch-essigsaures Bleioxyd weiss gefällt, letzterer Niederschlag ist im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich; die Lösung wird nicht durch neutrale Blei- oder Kupfersalze gefällt. — Das neutrale Bleisalz $2PbO . C_{14}H_9O_7$ ist in Wasser löslich; ebenso das Kalksalz ($2CaO . C_{14}H_9O_7 + 2HO$) und das Strontiansalz ($2SrO . C_{14}H_9O_7 + 3HO$); beide letztere Salze werden aus ihrer wässerigen Lösung durch Zusatz von Alkohol gefällt. — Das adipinsaure Silberoxyd, $2AgO . C_{14}H_9O_7$, ist weiss, in Wasser unlöslich. *Fe.*

Adipocire syn. für **Fettwachs** (s. erste Auflage des Handwörterbuchs, Bd. III, S. 117).

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXI, p. 852. — Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 408.

Adler, weisser (*Aquila alba*). Alchymistische Bezeichnung des Quecksilberchlorürs.

Adlerexcremente sind, nach Völckel, eben so zusammengesetzt, wie der Guano, nur dass keine oxalsauren Salze sich darin finden. Der Gehalt an Harnsäure soll 45 Procent betragen. *Wp.*

Adlerstein (Klapperstein, Eisenniere. *Lapis aetites.* — *Fer oxydé géodique ou brun aetite*, *Fer réniforme.* — *Kidneyshaped or reniforme Clay-Ironstone.* — *Pane del Diavolo.* — Ein Thoneisenstein (bestehend aus Eisenoxyd, Thonerde, Kieselerde und Wasser), in Gestalt von Kugeln, Nieren oder Knollen, die oft bedeutende Grösse besitzen, inwendig hohl sind oder einen losen Kern einschliessen (daher der Name Klapperstein), und in Lehm- und Thonlagern in sehr vielen Gegenden vorkommen. Ehemals gehörte der Adlerstein mit zum Arzneischatz. Der Name Adlerstein ist von der Fabel entlehnt, dass dieses Mineral sich im Neste des Adlers finde. *P.*

Adouciren (Tempern), ein Verfahren, dem Gusseisen, besonders dem weissen Roheisen, durch Erhitzen mit sauerstoffhaltenden Verbindungen einen Theil seines Kohlenstoffs zu entziehen, und es dadurch stahlartig zu machen (s. bei Eisen unter Roheisen).

Adrianopelroth (Türkischroth) s. Rothfärberei.

Adstringentien heissen gewisse Substanzen, namentlich vegetabilischen Ursprungs, welche wegen ihres Gerbstoffgehalts zusammenziehend schmecken und Eisenoxyduloxydlösungen entweder dunkelblau oder grün niederschlagen. *Wp.*

Adstringirende Extracte heissen diejenigen Extracte, welche in Folge eines Gerbstoffgehalts zusammenziehend schmecken und deren Lösung in Wasser oder Weingeist Eisenoxydsalze schwarzblau oder grün fällt. Es sind deren mehrere officinell und zwar meist in trockener Form, als Catechu-, Kino-, Ratanha-, Campecheholz-, Bistorta-, Tormentill-, Galläpfel-, Monesia-Extract u. s. w. (Vergl. die Artikel Catechu, Kino, Monesia.)

Soubeiran hat den Gerbstoffgehalt verschiedener adstringirender Extracte und somit ihren relativen medicinischen Werth zu bestimmen gesucht. Er löste von jedem einen Gran in 50 Gran Wasser von + 20° C., verdünnte mit 50 Cubikcentimeter (Gramm) Wasser und verglich den Geschmack. Danach ergab sich folgende Reihe, die stärkste Substanz immer voranstehend,

Catechu von Pegu,	Monesiaextract,
Jamaika-Kino,	Tormentillextract,
Amboina-Kino,	Eichenrindeextract,
Indisches Catechu,	Bistortawurzelextract,
Ratanhaextract,	Erdbeerbaumwurzelextract.

Ferner fand Soubeiran, dass 1 Million Gewichtstheile Wasser nicht mehr durch Eisensalze gefärbt wird, wenn darin enthalten sind nicht mehr als

8 Thle. Catechu von Pegu,
10 „ Jamaika-Kino,
12 „ Amboina-Kino,
15 „ Indisches Catechu,
15 „ Monesiaextract,
35 „ Ratanhaextract,
35 „ Tormentillextract,
50 „ Bistortaextract,
150 „ Erdbeerbaumwurzelextract.

Man sieht, dass diese Reihe mit der vorhergehenden ziemlich übereinstimmt. *Wp.*

Adular (Mondstein) wird, früher mehr als jetzt, der Feldspath genannt, wenn er sehr durchsichtig ist, ins Bläuliche, Grünliche oder Grauliche spielt, und oft einen eigenthümlichen Perlmutterschein verbreitet. Am ausgezeichnetsten findet er sich auf Ceylon, sonst aber auch in den Alpen, in Schottland, Norwegen, Grönland u. s. w. Seinen Namen hat er von dem Berge Adula in Graubünden, wo er übrigens nicht vorkommt. *P.*

Aedelforsit, ein Zeolith von Aedelfors in Schweden, welcher sich in seiner chemischen Zusammensetzung dadurch vom Desmin (s. d.) unterscheidet, dass er 2 Atome Wasser weniger enthält als dieser. Nach Retzius' Analyse ist die Formel desselben nämlich = $CaO.SiO_3 + Al_2O_3 . 3 SiO_3 + 4 HO$. Ueber seine Krystallform ist nichts Näheres bekannt, da er bisher nur in stengelig-faserigen Aggregaten angetroffen wurde. *Th. S.*

Aedelit syn. mit Mesotyp.

Aegirin (Aegyrin), nach dem nordischen Meeresgott Aegir benannt, ein zum Augit-Geschlechte gehöriges, in der Nähe von Brevig in Norwegen — besonders auf den Inseln Skaadöe und Lammanskjär — im Zirkonsyenit vorkommendes Mineral. Trotz der mehrfachen, von verschiedenen Forschern unternommenen Untersuchungen [1]) walten immer noch Zweifel sowohl hinsichtlich der chemischen Constitution als der morphologischen Verhältnisse desselben. Die chemische Analyse hat bis jetzt folgende Resultate ergeben:

	I.	II.	III.	IV.
Kieselerde	46,57	52,00	51,97	51,26
Titansäure	2,02	—	2,79	1,90
Thonerde	3,41	2,20	—	—
Eisenoxydul . . .	24,38	29,25	29,80	27,20
Manganoxydul . .	2,07		—	0,92
Kalkerde	5,91		4,77	4,71
Magnesia	5,88		1,53	0,62
Natron	7,79		10,18	10,64
Kali	2,96		—	—
	100,99		101,04	97,25

[1]) Plantamour, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIV, S. 300. — Wallmark und Axel Erdmann, ebendaselbst, Bd. XXXI, S. 176. — Th. Scheerer, Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. LXI, S. 543. — Breithaupt (und Plattner), ebendaselbst, Bd. LXXX, S. 314.

(I) Analyse von Plantamour. (II) Plattner's approximative Untersuchung, sich besonders nur auf Kieselerde, Eisenoxydul und Thonerde beziehend. Zugleich fand Plattner einen sehr beträchtlichen, aber nicht näher bestimmten Natrongehalt. (III) und (IV) Analysen im Laboratorium der Bergakademie zu Freiberg angestellt, die erste von v. Puzyrewsky, die andere von Rob. Richter. Die Analyse I weicht so erheblich von den drei übrigen ab, dass sie sich wohl schwerlich auf dasselbe Mineral bezieht, welches die anderen Beobachter untersuchten. Diese wendeten dagegen ein gleichartiges Material zu ihren Analysen an; v. Puzyrewsky und Richter sogar von einem und demselben Stücke. Was hier die Deutung der analytischen Resultate schwierig macht, besteht nicht bloss in einzelnen Differenzen zwischen den betreffenden Analysen, sondern besonders in der Ungewissheit, in welcher wir uns hinsichtlich der Oxydationsstufe des Eisens im Aegirin befinden. Dass in diesem Mineral sowohl Eisenoxydul als Eisenoxyd auftritt, ergab sich mit Gewissheit, allein die relative Menge beider liess sich wegen eigenthümlicher Schwierigkeiten nicht genau bestimmen. Erhitzt man vollkommen getrockneten, sehr fein gepulverten Aegirin in einem Luft- oder Sauerstoffstrome, so erlangt derselbe eine Gewichtszunahme, welche einem Eisenoxydulgehalt von nur etwa 4 bis 5 Procent entspricht, woraus sich also ein sehr bedeutender Eisenoxydgehalt ergeben würde. Ferner ist es schwierig, die chemische Rolle zu deuten, welche die Titansäure im Aegirin spielt. Dass sie nicht von eingemengtem Titaneisen herrührt, scheint ausgemacht zu sein. Uebrigens verhielt sich der in den Analysen III und IV als Titansäure angegebene Körper nicht wie reine Titansäure. Berücksichtigt man diesen Bestandtheil nicht, und nimmt man einen beträchtlichen Eisenoxydgehalt im Aegirin an, so kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit die Formel



$$3\,RO \,.\, 2\,SiO_3 + n\,(R_2O_3 \,.\, 2\,SiO_3)$$

entwerfen, wonach der Aegirin als ein Zweidrittel-Silicat von RO, verbunden mit einem Zweidrittel-Silicate von R_2O_3 (Eisenoxyd), zu betrachten wäre. Dadurch schlösse sich derselbe dem Spodumen (s. d.) an, dessen Formel



$$= 3\,LiO \,.\, 2\,SiO_3 + 4\,(Al_2O_3 \,.\, 2\,SiO_3).$$

Doch auch zur Formel des Akmit (s. d.) kann die des Aegirin vielleicht in verwandtschaftliche Beziehung gebracht werden, denn erstere ist



$$= NaO \,.\, SiO_3 + Fe_2O_3 \,.\, 2\,SiO_3.$$

In beiden Fällen würde sich eine gewisse Aehnlichkeit in der chemischen Constitution der drei genannten Mineralspecies auch in dem morphologischen Charakter derselben aussprechen; denn Spodumen und Akmit sind isomorph (homöomorph) mit Augit, und Aegirin ist es auch. Wenigstens gilt dies von dem Aegirin, dessen chemische Zusammensetzung durch die Analysen II bis IV ermittelt wurde [1]). Derselbe kommt in zum Theil sehr grossen und scharf ausgebildeten Krystallen von ganz augitischem Habitus [2]) und von augitischer Spaltbarkeit vor.

---

[1]) Das von Plantamour analysirte Mineral hatte, nach dessen Angabe, einen amphibolartigen Charakter.

[2]) Wallmark (Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXI, S. 176) giebt an, dass er sich durch genaue Messung sehr zahlreicher Aegirinkrystalle davon überzeugt habe,

Diese Krystalle sind grünlichschwarz bis lauchgrün, glasglänzend, kantendurchscheinend bis undurchsichtig, haben fast Orthoklashärte und ein specif. Gewicht von 3,43 bis 3,50. Sie finden sich mit Feldspath, Leucophan, Katapleit u. s. w. verwachsen.

Nach dem Obigen scheint es angenommen werden zu können, dass Augit, Spodumen, Akmit und Aegirin eine isomorphe (homöomorphe) Gruppe bilden, und dass diese Aehnlichkeit in der Krystallform bei verschiedener chemischer Zusammensetzung durch einen besonderen Fall des polymeren Isomorphismus motivirt wird, in welchem — wie Dana mehrfach gezeigt hat — 3 Atome RO isomorph mit 1 Atom R_2O_3 auftreten, 3 RO . 2 SiO_3 also durch R_2O_3 . 2 SiO_3 ersetzt werden kann.

Th. S.

Aehrenstein (Straussasbest) heisst am Harze ein zu Osterrode vorkommendes Gemenge von Schwerspath und grauem Thon.

P.

Aepfel. Schulze[1]) hat verschiedene Aepfel- und Birnsorten vergleichend untersucht auf specifisches Gewicht, Gehalt an Wasser, und Säuregehalt des Saftes. Da diese Verhältnisse nach Jahrgang, Klima und Boden unstreitig ausserordentlich wechselnd sind, so genügen allgemeine Angaben über die Resultate. Das specifische Gewicht der frischen Früchte wechselt zwischen 0,74 und 0,91; die Früchte enthalten zwischen 13 bis 21 Proc. trockener Substanz, das specifische Gewicht derselben ist über 1,4. Der Saft hatte bei 20 Aepfelsorten zwischen 1,020 und 1,027 specif. Gewicht, nur bei 2 Sorten 1,033 bis 1,037; der Säuregehalt des Saftes als Weinsäure berechnet, betrug zwischen 0,48 und 1,13 Proc.

Bei Aepfeln und Birnen in Württemberg steigt das specifische Gewicht des Saftes in warmen Jahrgängen selbst bis über 1,080 und gegen 1,090; der Gehalt an freier Säure als Weinsäure berechnet, beträgt zwischen 0,4 und 1,2 Proc. und der Zuckergehalt war 4 bis 10 Proc.

Fe.

Aepfelbaum (*Pyrus Malus*). Die Asche von dem Aste eines Aepfelbaumes enthielt nach Abzug der Kohlensäure in 100 Thln.:

Kali	19,24
Natron	0,45
Kalk	63,60
Magnesia	7,46
Phosphorsaures Eisenoxyd	2,41
Phosphorsäure	4,15
Chlornatrium	0,45
Schwefelsäure	0,93
Kieselerde	1,31
	100,00.

Fe.

dass der Aegirin nicht, wie Augit, zum monoklinoëdrischen, sondern zum triklinoëdrischen Systeme gehöre. Die Abweichungen der betreffenden Achsenneigungen von einem rechten Winkel fand Wallmark nicht gross (15½' und 33½'), während die dritte Achsenneigung (78° 18½') fast genau mit der des Augit (74°) übereinstimmt. Diesem Resultate scheint zu widersprechen, dass die an den Aegirinkrystallen auftretenden Flächen ganz die Symmetrie des monoklinoëdrischen Systems besitzen. Gewöhnlichste Combinationen = ∞ P . ∞ P ∞ . P ∞ und ∞ P . ∞ P ∞ . P.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 207. — Pharm. Centralbl. 1854, S. 850.

Aepfelöl. Maloïle. Es entsteht bisweilen bei der Aufbewahrung von Aepfeln, besonders der Calville und Reinette genannten Arten. Diese Krankheit der Aepfel besteht in einer Auflösung des Zellgewebes, dessen Rest sich mit einer scharfen wässerigen Flüssigkeit füllt, die das von Rosignon entdeckte, Maloïle genannte, flüchtige, moschusähnlich riechende, durch Destillation rein darstellbare Oel enthält. Es ist leichter als Wasser, gelbgrau von Farbe, scharf und herb von Geschmack, siedet bei 109° C. und destillirt vollständig über, brennt mit wenig russender Flamme, ist nur wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether auflöslich. Mit Chlorwasserstoffsäuregas bildet es eine krystallinische Verbindung, durch Chlor wird es zerlegt. Es enthält in 100 Theilen 64,15 Kohlenstoff, 20,65 Wasserstoff, 15,20 Sauerstoff. *V.*

Aepfelöl[1]) **künstliches, Aepfelessenz** hat man eine weingeistige Lösung von valeriansaurem Amyloxyd (1 Thl. Aether in 6 bis 8 Thln. Alkohol) genannt, weil sie in geringer Menge zu Zuker gesetzt, diesem den Geschmack nach Aepfeln mittheilt. *Fe.*

Aepfelsäure, früher als Vogelbeersäure oder Spiersäure von Donovan, als Solansäure von Peschier bezeichnet (*Acidum malicum, Ac. sorbicum; Acide malique, Ac. sorbique*). Eine im Pflanzenreich häufig vorkommende organische Säure, welche schon 1785 von Scheele aus den unreifen Aepfeln dargestellt, und als eigenthümlich erkannt wurde. Die Säure als einbasisch genommen hat die Formel $HO . C_4H_2O_4$; unzweifelhaft richtiger betrachten wir sie als eine zweibasische und bezeichnen sie $2HO . C_8H_4O_8$; das Hydrat der Säure ist daher isomer mit der krystallisirten Citronensäure, $4HO . C_{12}H_5O_{11}$.

Die Säure findet sich vielleicht in mehr als 100 Pflanzen (s. L. Gmelin's Handbuch 4. Aufl. Bd. V, S. 336); sie findet sich in Wurzeln wie in Stengeln und im Kraut, in dem Holz und in Rinden, in den Blüthen und in der Frucht verschiedener Pflanzen, theils frei, theils an Basen gebunden; sie findet sich in manchen Pflanzen nur zu einer gewissen Periode der Entwickelung in reichlicher Menge. Scheele fand die Säure zuerst in den Aepfeln, Donovan fand sie 1815 in den Vogelbeeren (von *Sorbus Aucuparia*) und nannte sie daher *Acide sorbique* oder Spiersäure, bis Braconnot zeigte, dass beide Säuren identisch seien.

Die Aepfelsäure findet sich ausser in den genannten Pflanzen in merkbarer Menge in den Beeren von *Hippophae rhamnoides* (Erdmann), in den Knollen der Kartoffeln (Ilisch), im Taback (Goupil); die Deckblätter der Haselnüsse verdanken dieser Säure ihren sauren Geschmack (John), sie findet sich im Hauslauch, dem *Sempervivum tectorum* (Braconnot), in den Stengeln von Matrabarbar (Everit), im Wermuthkraut (Luck), in den Beeren von *Mahonia aquifolia* (Dessaignes), in den Beeren von *Rhus coriaria, Rh. typhinum, Rh. glabrum*; im *Ligusticum levisticum*, in *Tagetes erecta*, in den Stengeln verschiedener Rheum-Arten, in den Spargelwurzeln, in den Kirschen, den Berberitzen, den Tamarinden, Heidelbeeren, Himbeeren, in den unreifen Weintrau-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, S. 27. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVII, S. 189.

ben (Schwarz), in den Schlehen und überhaupt in den meisten Früchten; in den Blättern der gemeinen Esche (Garot), im *Lycopodium complanatum* nach Ritthauser [1]) als saures Thonerdesalz (?). Winkler [2]) fand in den unreifen Weintrauben eine Säure, welche er Paracitronsäure nannte, weil sie, nach ihm, die chemischen Eigenschaften der Citronsäure und die physikalischen der Aepfelsäure vereinigt; nach der Krystallform der Säure und ihrer Salze ist sie aber Aepfelsäure (Pasteur) [3]). Auch die (von Riegel) in dem blühenden Kraut der *Euphorbia Cyparissias* gefundene Euphorbiasäure ist, nach Dessaignes [4]), Aepfelsäure, verunreinigt durch Citronsäure.

Auch die rohe, aus verschiedenen Agaricus- und Boletus-Arten dargestellte Säure enthält, nach Dessaignes [5]), Aepfelsäure, während Bolley erklärte, dass die aus diesen Pilzen dargestellte sogenannte Schwammsäure Fumarsäure sei.

Vielleicht sind auch die Achilleasäure (von Zanon), die Feldahornsäure (von Scherer), die Tanacetsäure (von Peschier), die Stocklacksäure (von John), die Menispermsäure (von Boullay) und vielleicht noch andere eigenthümlich benannte Pflanzensäuren im reinen Zustande identisch mit Aepfelsäure, wie es von der Euphorbiasäure und der Solansäure nachgewiesen ist.

Die Säure ist nach Scheele und Donovan von Braconnot, später von Liebig [6]), von Pelouze [7]), und ihre Salze sind zuletzt besonders von Hagen [8]) untersucht; Liebig hat die richtige Zusammensetzung festgestellt; endlich hat Pasteur [9]) das optische Verhalten der Säure und ihrer Verbindungen untersucht, und in Beziehung auf die Zusammensetzung und Krystallform namentlich gezeigt, dass es eine optisch active und eine unwirksame Aepfelsäure gebe.

Da die Aepfelsäure in den Pflanzen in bestimmten Perioden der Entwickelung sich hauptsächlich findet, so ist es höchst wahrscheinlich, dass sie in andere Substanzen übergeht und aus ihnen sich bilden kann. Lowitz hatte angegeben, dass Aepfelsäure bei Zersetzung von Krümelzucker mittelst Alkalien sich bilde, eine Angabe, die der Bestätigung bedarf. Scheele glaubte auch, durch Behandlung von Zucker mit Salpetersäure Aepfelsäure erhalten zu haben (s. Zuckersäure); und in neuester Zeit hat Reich angegeben, dass bei der Darstellung des verdünnten salpetrigsauren Aethyloxyds (*Spir. nitrico-aethereus*) aus Salpetersäure und Alkohol sich im Rückstande neben Zucker-

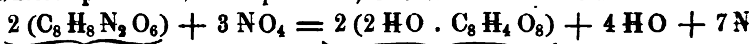
---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIII, S. 418. — [2]) Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XXV, S. 65. — Neues Jahrb. d. Pharm. Bd. I, S. 75. — [3]) Journ. de pharm. [3.] T. XXIV, p. 75. — Jahresber. von Liebig u. Kopp 1853, S. 409. — [4]) Journ. de pharm. [3.] T. XXV, p. 25. — Jahresber. von Liebig u. Kopp 1854, S. 404. — [5]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. XLI, p. 93. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIX, S. 120. — Jahresber. von Liebig u. Kopp 1853, S. 561. — [6]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. V, S. 141 u. Bd. XXVI, S. 166. — [7]) Annal. de chim. et phys. [2.] T. LVI, p. 72. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XI, S. 263.

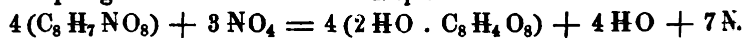
[8]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII, S. 257. — [9]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXI, p. 480; T. XXXV, p. 176; T. XXXVI, p. 757. — Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXI, p. 67; T. XXXVIII, p. 437. — Arch. des sc. phys. nat. Genév. T. XV, p. 238. — Journ. d. Phys. d. Ausl. v. Krönig, Bd. I, S. 279. — Annal. f. Phys. u. Chem. Bd. LXXXII, S. 144. — Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 157. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. LII, S. 418; Bd. LVIII, S. 1. — Pharm. Centralbl. 1850. S. 775; 1852, S. 785. — Jahresber. v. Liebig u. Kopp, 1850, S. 165; 1851, S. 176, 178 u. 391; 1852, S. 175; 1853, S. 409 ff., S. 417 u. S. 418.

säure und Oxalsäure auch Aepfelsäure in nicht unbedeutender Menge finde [1]).

Die Aepfelsäure wird leicht durch Zerlegung des Asparagins oder der Asparaginsäure durch Erhitzen mit Untersalpetersäure enthaltender Salpetersäure dargestellt (Piria [2]). Die beiden Verbindungen lassen sich nämlich als das Amid ($N_2 H_4 . C_8 H_4 O_6$) und die Aminsäure der Aepfelsäure ($HO . NH_2 C_8 H_4 O_7$) betrachten, oder sind vielleicht identisch damit; sie zerfallen wenigstens unter Aufnahme des Sauerstoffs der Untersalpetersäure in Aepfelsäure, Stickstoff und Wasser.



$$\underbrace{2\,(C_8 H_8 N_2 O_6)}_{\text{Asparagin}} + 3\,NO_4 = \underbrace{2\,(2\,HO\,.\,C_8 H_4 O_8)}_{\text{Aepfelsäure}} + 4\,HO + 7\,N$$



$$\underbrace{4\,(C_8 H_7 NO_8)}_{\text{Asparaginsäure}} + 3\,NO_4 = \underbrace{4\,(2\,HO\,.\,C_8 H_4 O_8)}_{\text{Aepfelsäure}} + 4\,HO + 7\,N.$$

Die Aepfelsäure wird aus dem Saft der unreifen Aepfel, oder dem Hauslauch, besser aus den unreifen Vogelbeeren dargestellt, und nach Erdmann zweckmässig aus den Beeren von *Hippophaë rhamnoides*.

Um die Säure aus dem Saft der unreifen Aepfel abzuscheiden, wird die Flüssigkeit zuerst mit kohlensaurem Alkali neutralisirt und dann mit Bleizuckerlösung gefällt; der gut ausgewaschene Niederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure unter Vermeidung eines Ueberschusses zersetzt und das Filtrat abgedampft, wobei noch unreine Säure als ein brauner Syrup zurückbleibt, der an der Luft, ohne zu krystallisiren, eintrocknet (Scheele). Aus dieser Säure lässt sich durch Krystallisation ein reines Bleisalz darzustellen, dessen Zersetzung dann reine Säure giebt.

Am zweckmässigsten wird die Säure aus den Vogelbeeren abgeschieden; doch ist es nicht gleichgültig, zu welcher Zeit die Früchte angewendet werden; zu unreife Beeren enthalten vorzugsweise Weinsäure und weniger Aepfelsäure; die erstere nimmt allmälig ab, und es bildet sich mehr Aepfelsäure, ob aus jener, ist nicht erwiesen, doch wahrscheinlich; die Beeren enthalten am meisten Aepfelsäure, wenn sie (im August) rosenroth gefärbt sind (Liebig); beim weiteren Reifen nimmt die Aepfelsäure wieder ab und verschwindet in den reifen Früchten fast gänzlich.

Man hat zahlreiche Vorschriften, aus dem Vogelbeersafte reine Aepfelsäure abzuscheiden; sie beruhen darauf, dass man zuerst ein reines Salz, Bleisalz oder saures Kalk- oder Ammoniaksalz darstellt, um durch Zersetzung desselben die Säure zu erhalten.

Nach den Methoden von Donovan (der die Spiersäure in den Vogelbeeren entdeckte), von Scheele, Vauquelin und Trommsdorff wird der saure Saft mit essigsaurem Bleioxyd gefällt und der Niederschlag nach dem Abwaschen mit kochendem Wasser umkrystallisirt, um aus dem reinen weissen Bleisalz durch Zersetzung mit Schwefelsäure die Säure abzuscheiden. Diese Methoden sind umständlich und liefern doch immer eine mit Weinsäure und Citronsäure verunreinigte Aepfelsäure.

---

[1]) Arch. d. Pharm. [2.] LXII, S. 148. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 280. — [2]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. XXII, p. 160. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIV, S. 71. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 343. — Pharm. Centralbl. 1848, S. 160. — Jahresber. von Liebig u. Kopp 1848, S. 818.

Wöhler fällt den Saft der Vogelbeeren nach dem Verdünnen mit dem 3- bis 4fachen Wasser siedend mit essigsaurem Bleioxyd, so lange sich eine Trübung zeigt; die siedende Flüssigkeit wird abfiltrirt, wobei sich während des Filtrirens schon pulveriges, aber unreines äpfelsaures Blei abscheidet, von welchem Niederschlage man die noch heisse Flüssigkeit sogleich wieder abgiesst; beim vollständigen Erkalten derselben scheidet sich jetzt reines weisses Bleisalz ab, welches durch Schwefelsäure zersetzt wird.

Um reine Aepfelsäure, frei von Weinsäure, Citronsäure u. s. w., zu erhalten, wird der filtrirte Saft der halbreifen Beeren (nach Liebig) mit essigsaurem Blei gefällt, oder besser zuerst mit kohlensaurem Alkali versetzt so weit, dass er noch eine ziemlich stark saure Reaction behält, und dann mit salpetersaurem Bleioxyd niedergeschlagen. In einem wie in dem anderen Fall entsteht ein dicker käseähnlicher weisser Niederschlag von unreinem äpfelsauren Bleioxyd, welches, wenn es einige Tage in der Flüssigkeit steht, grösstentheils krystallinisch wird, und nun feine glänzende Nadeln von äpfelsaurem Bleioxyd zeigt, gemengt mit einem schleimigen und flockigen Niederschlag, der Verbindungen des Farbstoffes und anderer Substanzen des rohen Saftes mit Bleioxyd enthält; dieser wird durch vorsichtiges Abschlämmen und Abwaschen mit Wasser möglichst von den schwereren Krystallen getrennt. Bei Anwendung von salpetersaurem Bleioxyd wird die Verunreinigung des Niederschlags durch die fremden Stoffe fast vollständig vermieden.

Das möglichst gereinigte äpfelsaure Blei wird zuerst mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, bis der Niederschlag seine klebrig körnige Beschaffenheit verloren hat, und dann wird die ganze Masse, ohne sie zu filtriren, mit einer Lösung von Schwefelbarium versetzt, so lange sich noch ein starkes Aufbrausen zeigt und bis in einer abfiltrirten Probe durch Zusatz von Schwefelsäure sich die Gegenwart von Baryt zu erkennen giebt. Die von dem schwefelsauren Baryt und dem Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit ist klar und farblos; das Schwefelblei hat hier die Entfärbung bewirkt, während man vergebens versuchen würde, den Saft durch Behandlung mit Kohle farblos zu erhalten.

Das Filtrat enthält aber noch Citronsäure und Weinsäure; um diese abzuscheiden, wird es mit kohlensaurem Baryt vollständig gesättigt, dann aufgekocht und abfiltrirt; das Filtrat enthält nun reinen äpfelsauren Baryt, dieser wird durch verdünnte Schwefelsäure vorsichtig zersetzt, so dass die Flüssigkeit weder Schwefelsäure noch Baryt in Lösung hält; das Filtrat giebt beim Abdampfen reine Aepfelsäure.

Das Verfahren würde sich bedeutend abkürzen lassen, wenn das gefällte äpfelsaure Bleioxyd sich direct durch Schwefelbarium zerlegen liesse in Schwefelblei und Barytsalz; diese Zersetzung findet aber nur auf der Oberfläche des äpfelsauren Bleioxyds statt, und bleibt auch nach längerer Einwirkung unvollständig (Liebig).

Die leichte Krystallisirbarkeit des sauren äpfelsauren Ammoniaks giebt ein Mittel an die Hand, aus dem unreinen Bleisalz reine Säure darzustellen. Zu dem Behufe zerlegt man das aus dem Saft niedergeschlagene Bleisalz, nach dem Auswaschen mit nicht zu viel überschüssiger Schwefelsäure, filtrirt ab und theilt das Filtrat in zwei gleiche Theile; die eine Hälfte wird mit reinem oder kohlensaurem Ammoniak neutralisirt, und nach Zusatz der zweiten Hälfte zum Krystallisiren abgedampft. Es bilden sich dann grosse und regelmässige Krystalle von

saurem äpfelsauren Ammoniak, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren ganz rein und farblos erhalten werden. Aus dem reinen Ammoniaksalz wird durch Fällen mit Bleisalz reines blendendweisses äpfelsaures Blei erhalten, welches nach dem Auswaschen durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff zersetzt, reine Aepfelsäure liefert (Liebig).

Das einfachste Verfahren, aus dem Vogelbeersaft reine Aepfelsäure abzuscheiden, beruht auf der Abscheidung von neutralem äpfelsauren Kalk aus einer kochenden Flüssigkeit und der leichten Krystallisirbarkeit des sauren Kalksalzes. Der Vogelbeersaft wird (nach Braconnot) in einem kupfernen Kessel zum Sieden erhitzt, und dann mit kohlensaurem Kalk versetzt, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet; die Flüssigkeit wird nun unter beständigem Abschäumen zur Syrupconsistenz abgedampft; während des Einkochens wie beim Erkalten scheidet sich äpfelsaurer Kalk auf dem Boden des Kessels ab; nach dem Erkalten wird die darüberstehende Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand mit wenig Wasser abgewaschen, zwischen Leinwand stark abgepresst. Der zurückbleibende gelbliche unreine, äpfelsaure Kalk wird mit einem gleichen Gewicht kohlensauren Natrons in wässeriger Lösung längere Zeit gekocht, wobei sich eine rothbraune Lösung von unreinem äpfelsauren Natron bildet; diese wird mit etwas Kalkmilch versetzt und aufgekocht, wobei sich der Farbstoff mit Kalk niederschlägt, so dass die abfiltrirte Flüssigkeit klar und farblos ist, und mit essigsaurem Bleioxyd gefällt einen Niederschlag von reinem äpfelsauren Blei giebt, welches dann wie gewöhnlich zersetzt wird.

Das kürzeste und zweckmässigste Verfahren zur Gewinnung der Aepfelsäure aus den Vogelbeeren ist von Liebig angegeben; der ausgepresste Saft der unreifen Beeren wird, nachdem er mit soviel Kalkmilch versetzt ist, dass die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirt, in einem kupfernen Kessel mehrere Stunden lang im Sieden erhalten. Hierbei scheidet sich neutraler äpfelsaurer Kalk als sandiges Pulver ab und setzt sich zu Boden; man nimmt es von Zeit zu Zeit mit einem kupfernen Löffel heraus, und erhitzt, so lange bei fortgesetztem Sieden sich noch etwas von diesem Niederschlag abscheidet. Beim Erkalten der Flüssigkeit setzt sich zuletzt nur noch eine geringe Menge der Verbindung ab; die Mutterlauge würde dann beim weiteren Abdampfen nur noch wenig und sehr unreines Kalksalz geben. Der so gewonnene äpfelsaure Kalk ist wenig gefärbt, wenn man, wie angegeben, den Vogelbeersaft nicht vollständig mit Kalkmilch neutralisirt hat; würde man den Saft vollkommen damit sättigen, so würde sich aller Farbstoff der Beeren mit dem äpfelsauren Kalk niederschlagen und, einmal beigemengt, nur schwierig wieder davon zu trennen sein.

Das mit kaltem Wasser ausgewaschene Kalksalz wird dann in verdünnte erwärmte Salpetersäure (1 Thl. Säure auf 10 Thle. Wasser) eingetragen, so lange diese noch davon löst. Beim Erkalten der sauren filtrirten Flüssigkeit scheidet sich saurer äpfelsaurer Kalk in fast farblosen Krystallen aus, welche durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt und ganz farblos erhalten werden. Die Lösung des reinen Kalksalzes wird endlich durch essigsaures Blei gefällt, und der mit kaltem Wasser gut ausgewaschene Niederschlag in Wasser vertheilt, zuerst in der Kälte, zuletzt unter Erhitzen durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die von Schwefelblei abfiltrirte farblose Flüssig-

ist wird vorsichtig zuletzt im Wasserbade zur Syrupsconsistenz abgedampft (Liebig).

Der Saft des Hauslauchs (*Sempervivum tectorum*) enthält reichlich äpfelsauren Kalk; um die Säure daraus abzuscheiden, dampft Braconnot den Saft zur Syrupsdicke ab, setzt dann allmälig Weingeist hinzu, und knetet den sich abscheidenden Teig wiederholt mit frischem Branntwein aus, presst zwischen Leinwand ab, und löst den Rückstand in reinem Wasser; aus einer Hälfte der Lösung wird durch Schwefelsäure der Kalk vollständig gefällt, um nach Zusatz des anderen Theils der Lösung beim Erkalten sauren äpfelsauren Kalk zu erhalten, der durch Umkrystallisiren gereinigt und dann, wie oben angegeben, weiter zersetzt wird (Braconnot).

In gleicher Weise kann man natürlich den aus dem Vogelbeersaft erhaltenen neutralen äpfelsauren Kalk, statt ihn in Salpetersäure zu lösen, zur Hälfte durch Schwefelsäure zersetzen, um reines saures Kalksalz darzustellen.

Die Tabacksblätter bieten, weil man sie immer haben kann, ein zweckmässiges Material zur Darstellung der Aepfelsäure; man stellt diese nach einer der angegebenen Methoden dar; 100 Grm. bei 100° C. getrocknete Tabacksblätter geben 3 bis 4 Grm. saures äpfelsaures Ammoniak (Goupil).

Wird die auf die eine oder die andere Weise erhaltene Lösung von reiner Aepfelsäure zur Syrupsconsistenz abgedampft und bleibt dann an einem warmen Ort zum langsamen Verdunsten stehen, so scheidet sich die Säure krystallinisch ab und bildet farblose, glänzende, meistens büschelförmig oder kugelförmig vereinigte, vier- oder sechsseitige Nadeln; zuweilen erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer körnig-krystallinischen Masse. Die Krystalle sind wasserfrei. Die Säure ist geruchlos, sie ist leicht in Wasser und Weingeist löslich, auch an wenig feuchter Luft zerfliesst sie; die Lösung ist stark sauer.

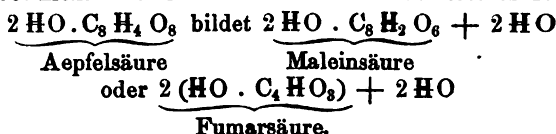
Die gewöhnliche Aepfelsäure wirkt auf den polarisirten Lichtstrahl, die wässerige Lösung wirkt links drehend, 0,3290 Säure in 0,6710 Wasser, welche Lösung ein specif. Gewicht bei 10° C. = 1,36 zeigte, hatte ein Drehungsvermögen von — 5°; durch Erwärmung sowie durch Zusatz von Borsäure wird die Ablenkung des Lichtstrahls nach links grösser; bei Zusatz einer anderen Mineralsäure oder einer organischen Säure wird das Drehungsvermögen vermindert und selbst nach der entgegengesetzten Seite gekehrt.

Aus der optisch wirksamen Asparaginsäure wird durch Untersalpetersäure auch eine der gewöhnlichen gleiche active Aepfelsäure erhalten; die optisch unwirksame Asparaginsäure giebt dagegen bei der Zersetzung eine entsprehende inactive Aepfelsäure, welche sich von der gewöhnlichen activen Säure, mit der sie vollkommen gleich in der Zusammensetzung, wie überhaupt in ihren chemischen wie krystallographischen Beziehungen ist, durch geringere Löslichkeit und leichtere Krystallisirbarkeit unterscheidet, dann dadurch, dass sie nicht zerfliesslich ist, weniger leicht schmilzt und sich weniger leicht zersetzt; Pasteur führt an, dass diese optisch unwirksame Säure nicht als eine Verbindung entgegengesetzt drehender Säuren angesehen werden darf.

Die Aepfelsäurekrystalle schmelzen bei 83° C., verlieren aber, selbst bis 120° C. erhitzt, nichts an Gewicht (Pelouze); nach Pasteur fängt die gewöhnliche wirksame Säure bei 100° C. an zu schmelzen, die un-

wirksame Säure erst bei 133° C.; stärker erhitzt werden beide Säur zersetzt, bei der wirksamen Säure beginnt die Zersetzung bei 140° (bei der anderen Säure bei 150° C. (Pasteur).

Wird die gewöhnliche Aepfelsäure längere Zeit auf 120° bis 130° erhitzt, so geht unter Zersetzung etwas Wasser fort und die Mas wird trübe, und besteht dann aus einem Gemenge von krystallinisch Fumarsäureblättchen mit geschmolzener unveränderter Aepfelsäu welche letztere sich durch kaltes Wasser ausziehen lässt. Wird d Säure in einer Retorte im Oelbade vorsichtig erhitzt, so zerfällt s zwischen 150° und 200° C. in Wasser, Maleinsäure und Fumarsäu ohne Abscheidung von Kohle und ohne Gasentwickelung. Beide g nannten Säuren sind flüchtig, die Maleinsäure, als die flüchtigere, desti lirt mit dem gebildeten Wasser grösstentheils über, während die F marsäure bei nicht zu starkem Erhitzen in der Retorte bleibt:



$$\underbrace{2\,HO.C_8H_4O_8}_{\text{Aepfelsäure}} \text{ bildet } \underbrace{2\,HO\,.\,C_8H_2O_6}_{\text{Maleinsäure}} + 2\,HO$$

$$\text{oder } \underbrace{2\,(HO\,.\,C_4HO_3)}_{\text{Fumarsäure}} + 2\,HO$$

Die beiden Säuren bilden sich hier neben einander in wechseln- den Gewichtsverhältnissen. Wird die Aepfelsäure nicht über 150° C erhitzt, so bildet sich hauptsächlich Fumarsäure, wird sie rasch au 200° C. erhitzt und bei dieser Temperatur erhalten, so bildet sich vor zugsweise Maleinsäure; bei einer Temperatur von 175° bis 180° C entstehen ungefähr gleiche Mengen beider Säuren. — Wird die Aepfel säure in einer Retorte mittelst der Weingeistlampe rasch destillirt, so geht Maleinsäure über, und der Rückstand erstarrt plötzlich und besteh dann aus Fumarsäurekrystallen.

Bei raschem und starkem Erhitzen bilden sich neben den beiden genannten Säuren und wohl durch Zersetzung derselben Kohlenoxyd, Essigsäure und brenzliche Oele, während sich zugleich Kohle abschei- det. Beim Erhitzen auf Platinblech verbrennt die Aepfelsäure unter Verbreitung eines Caramelgeruchs.

Die Aepfelsäure wird durch Erhitzen mit Salpetersäure leicht und vollständig in Oxalsäure verwandelt; bei Anwendung sehr concentrir- ter Säure bilden sich zuerst Krystalle von Fumarsäure (Hagen); mit Schwefelsäure erhitzt, bildet sie Kohlensäure und Essigsäure (Liebig); durch Chromsäure wird sie vollständig zu Kohlensäure verbrannt (Dö- bereiner). Concentrirte Salzsäure wirkt nicht auf Aepfelsäure ein; Brom zersetzt die an Kali gebundene Säure unter Bildung von Bromo- form (Cahours). Mit überschüssigem Kalihydrat erhitzt, zerlegt sie sich in Essigsäure und Oxalsäure (Rieckher). Die Lösung der Aepfelsäure reducirt in der Wärme leicht das Goldchlorid, beim Ko- chen auch das Silberoxyd. Die in starkem Alkohol gelöste Säure er- leidet beim Kochen eine Veränderung, wahrscheinlich bildet sich fu- marsaures Aethyloxyd; diese Verbindung entsteht leicht bei der De- stillation der mit Salzsäure gesättigten alkoholischen Lösung der Aepfel- säure (Hagen).

Beim Aufbewahren der wässerigen Lösung der Aepfelsäure in ver- schlossenen Gefässen wird die Flüssigkeit bald schleimig; die hierbei sich bildenden Producte sind nicht näher untersucht.

Wird die Lösung der Säure oder eines neutralen oder sauren

äpfelsauren Salzes in einem offenen Gefässe sich selbst längere Zeit überlassen, so bildet sich neben einer schleimigen Substanz und Kohlensäure auch Bernsteinsäure (Dessaignes)[1]). Diese Zersetzung geht leichter vor sich bei Zusatz von Bierhefe, faulendem Käse oder faulendem Fibrin (Liebig[2])); hierbei bildet sich unter noch nicht genau ermittelten Umständen bald Bernsteinsäure in grosser Menge unter Entwickelung von Kohlensäure, zuweilen entsteht vorzugsweise Buttersäure oder Essigsäure, zugleich entwickelt sich dann Wasserstoff (s. Bernsteinsäure). Unter Umständen soll sich aus der Aepfelsäure vorzugsweise auch Milchsäure bilden (Kohl, Baer). *Fe.*

Aepfelsäure, brenzliche, syn. mit Maleinsäure (s. erste Aufl. Bd. V, S. 68).

Aepfelsäure, künstliche. Die von Scheele zuerst durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zucker oder Stärkemehl erhaltene und von ihm für Aepfelsäure gehaltene Säure, welche später als verschieden erkannt und Zuckersäure (s. d. Art.) genannt wurde.

Aepfelsaure Salze (Malates). Die Aepfelsäure verbindet sich mit den reinen Basen direct und neutralisirt sie vollständig; sie zersetzt die kohlensauren, und beim Erwärmen auch die essigsauren Salze. Die meisten äpfelsauren Salze sind in Wasser löslich, und können daher durch Zersetzung von äpfelsaurem Baryt oder Kalk mit schwefelsaurem oder oxalsaurem Salz dargestellt werden.

Die Aepfelsäure ist eine zweibasische Säure, sie bildet saure Salze $\left(\begin{matrix}RO\\HO\end{matrix}\right\} C_8H_4O_8\Big)$, und neutrale Salze $(2RO.C_8H_4O_8)$ und einige wenige basische Salze, Verbindungen der neutralen Salze mit Oxydhydrat. Die sauren Salze sind häufig leichter krystallisirbar als die neutralen.

Die äpfelsauren Salze enthalten häufig Krystallwasser, und hier zeigt sich die eigenthümliche Erscheinung, dass einige neutrale Salze mit derselben Menge Krystallwasser zwei Verbindungen bilden, von denen die eine alles Wasser bei 100° C. verliert, die andere bei dieser Temperatur aber einen Theil desselben mit der grössten Hartnäckigkeit zurückhält.

Manche Salze lösen sich nur schwierig in Wasser, leichter in der Wärme als in der Kälte, sie lassen sich aber doch nicht durch Fällung mittelst doppelter Zersetzung darstellen, und scheiden sich einmal gelöst aus der heissgesättigten Lösung auch beim Erkalten nicht ab. Die in Wasser unlöslichen Salze lösen sich leicht in stärkeren Säuren, Salpetersäure und Salzsäure u. s. w.

In Weingeist sind die Salze mit Ausnahme des äpfelsauren Eisenoxyds unlöslich.

Beim Erhitzen über 200° bis 300° C. geben viele äpfelsaure Salze, besonders die der Alkalien, Wasserstoff und Sauerstoff in der Form von Wasser ab, und gehen in fumarsaure Salze über.

Die neutralen äpfelsauren Alkalien sind leicht in Wasser löslich,

---

[1]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. XXV, p. 258. — Compt. rend. de l'acad. T. XXVIII, p. 16. — Annal d. Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 102. — Pharm. Centralbl. 1849, S. 188. — Jahresber. von Liebig u. Kopp 1849, S. 303 u. 1850, S. 376. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 104 u. S. 363. — Pharm. Centralbl. 1849, S. 570 u. S. 742.

unlöslich in Weingeist; sie krystallisiren sehr schwierig; nach Hagen existirt wahrscheinlich ein Doppelsalz von Kali und Natron, welches aber auch schwer krystallisirbar ist.

Die Säure wird beim Neutralisiren mit Kalkwasser auch in der Wärme nicht getrübt (H. Rose, Unterschied von Oxalsäure, Weinsäure und Citronsäure); eigenthümlich ist ihr Verhalten gegen die kohlensauren Verbindungen der erdigen Alkalien, welche mit Ausnahme der kohlensauren Magnesia die Säure weder im concentrirten noch im verdünnten Zustande noch in der Wärme vollständig neutralisiren. Nach Braconnot existiren vielleicht Doppelsalze der erdigen und reinen Alkalien.

Die Aepfelsäure bildet mit vielen Basen, Thonerde, Manganoxydul, Eisenoxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd und Zinnoxyd neutrale leicht lösliche nicht krystallisirbare gummiartige Salze. Die freie Säure wird nur durch essigsaures Bleioxyd gefällt, die äpfelsauren Alkalien geben auch mit den salpetersauren Salzen von Bleioxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul und Uranoxyd Niederschläge. Besonders charakteristisch ist das Verhalten des Bleiniederschlags, der, anfangs amorph, in der Flüssigkeit, besonders wenn sie warm oder etwas sauer ist, allmälig krystallinisch wird.

Die Aepfelsäure bildet mit den Alkalien und schweren Metalloxyden Doppelsalze, welche durch überschüssiges Kali nicht zersetzt werden, daher Aepfelsäure wie Weinsäure u. a. die Fällung von Kupferoxyd, Eisenoxyd u. s. w. durch Alkalien verhindert.

Kupferoxyd-Ammoniak giebt mit Aepfelsäure neutralisirt eine pistaziengrüne Lösung; da Zwiebelabkochung mit der Kupferverbindung dieselbe Färbung giebt, so glaubt Pfaff, dass sie auch Aepfelsäure enthalte, was jedoch noch nachzuweisen ist.

Aepfelsaures Aethyloxyd, $2\,C_4H_5O \cdot C_8H_4O_8$ (?). Diese Verbindung ist wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit durch Wasser nicht genau bekannt. Thénard gab schon an, dass er durch Erhitzen von 15 Thln. Aepfelsäure mit 18 Thln. Alkohol und 5 Thln. Schwefelsäure eine braune Masse erhielt, aus welcher sich auf Zusatz von Wasser ein geruchloser öliger Körper absetzte, welcher sich wenig in Wasser und leicht in Weingeist löste und mit Kali zerlegt äpfelsaures Kali bildete.

Wird eine Lösung von Aepfelsäure in absolutem Weingeist mit Salzsäuregas behandelt und destillirt, so bildet sich durch Zerlegung der Aepfelsäure fumarsaures Aethyloxyd (Hagen).

Demondesir[1]) giebt an, den Aether erhalten zu haben, indem er die alkoholische Lösung der Aepfelsäure mit Salzsäuregas behandelte, die Flüssigkeit dann mit kohlensaurem Alkali sättigte und darauf das Gemenge mit Aether mischte; die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdampfen unreinen Aether, der durch nochmaliges Lösen in gewöhnlichem Aether und Verdunsten rein erhalten wird. Es ist nicht angegeben, ob die Zusammensetzung und Reinheit der so erhaltenen Aethylverbindung durch die Analyse ermittelt ist, es ist nur angegeben, dass der Aether sich leicht in Wasser löst, aber doch nicht in allen Ver-

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXIII, p. 227. — Journ. de pharm. [3.] T. XX, p. 407. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 301. — Pharm. Centralbl. 1851, S. 785. — Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 514.

lkohol damit mischbar ist, und dass er auf das polarisirte Licht ab-lenkend wirkt.

Bei Einwirkung von Ammoniak auf das so dargestellte äpfelsaure Aethyloxyd bilden sich zwei verschiedene Producte, Malamid und Malaminsäure; das Malamid soll dieselbe Zusammensetzung haben und als, vielleicht alle Eigenschaften wie das Asparagin, welches danach als das Amid der Aepfelsäure anzusehen sein würde (Demondesir). Nach Pasteur's Angabe[1]) ist das Malamid jedoch bestimmt verschieden vom Asparagin und nicht identisch mit demselben.

Wird das äpfelsaure Aethyloxyd mit Ammoniakgas gesättigt, so bildet sich nach 12- bis 24stündigem Stehen eine strahlig-krystallinische Masse von Malaminsäureäther, welche durch Abtropfen und Abwaschen mit Aether rein erhalten wird (Pasteur). Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist nicht angegeben.

Wird der Malaminsäureäther in Alkohol gelöst mit Ammoniak behandelt, oder wird die concentrirte Lösung des äpfelsauren Aethyloxyds in starkem Alkohol mit Ammoniakgas gesättigt, so scheiden sich bei ruhigem Stehen warzenförmige Krystalle von Malamid ab, welches durch Auflösen in Wasser und langsames Verdunsten im Vacuum in geraden rectangulären, von Zuschärfungsflächen begränzten Prismen krystallisirt.

Das aus wirksamer Aepfelsäure abgeleitete Malamid ist optisch wirksam und verbindet sich mit Tartramid, und zwar bildet es mit dem rechtsdrehenden Tartramid schöne, durchsichtige wasserfreie Krystalle, welche sich bei 20° C. in dem 5,5fachen Gewicht Wasser lösen; mit dem linksdrehenden Tartramid bildet es eine efflorescirende oder in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung, welche sich in dem dreifachen Wasser löst (Pasteur).

Aepfelsaures Ammoniumoxyd. 1) Neutrales. Ein sehr lösliches nicht krystallisirbares Salz.

2) Saures, $\left.\begin{matrix} NH_4O \\ HO \end{matrix}\right\} . C_8H_4O_8$. Das saure äpfelsaure Ammoniaksalz wird leicht in der gewöhnlichen Weise erhalten, indem man die wässerige Säure in zwei gleiche Theile theilt, die eine Hälfte mit reinem oder kohlensaurem Ammoniak sättigt und nach Zusatz der freien Säure abdampft. Das Salz krystallisirt leicht in grossen wasserhellen Krystallen, welche aber unter verschiedenen Umständen bemerkenswerthe Unterschiede in der Form zeigen. Nach Nicklès sind die Krystalle Säulen des 2- und 2gliedrigen Systems, doch bieten sie zuweilen Winkelverschiedenheiten, obgleich wenigstens durch die Analyse keine Unreinigkeiten nachgewiesen werden können. Auch Pasteur bemerkte, dass die Verbindung Verschiedenheiten zeigt. Das saure aus der optisch wirksamen Aepfelsäure dargestellte Salz krystallisirt in rhombischen Krystallen, $\infty P . \infty \breve{P} \infty . \breve{P} . \frac{1}{2} P \infty$ ($\infty P : \infty P = 71^\circ 36'$, $\frac{1}{2}\breve{P}\infty : \frac{1}{2}\breve{P}\infty$ im brachydiagonalen Hauptschnitt $= 137^\circ 35'$, $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$ daselbst $= 104^\circ 36'$), an welchen zuweilen Flächen $\frac{P}{2}$ auftreten.

Aus reinem Wasser wie aus Salpetersäure krystallisirt das Salz nur in holoëdrischen Formen; wird das trockene Salz, am besten nach

[1]) Literatur: s. oben (S. 178).

dem Uebersättigen mit Ammoniak, bis zum Schmelzen und zur anfa genden Zersetzung erhitzt und dann durch Auflösen krystallisirt, zeigen die Krystalle jetzt hemiëdrische Flächen, hervorgerufen durch d Gegenwart geringer Mengen der durch Wärme gebildeten Zersetzung producte. Die hemiëdrischen Flächen treten an den schärferen Ka ten des Prismas ∞ P auf, und begränzen zuweilen die Enden der Kr stalle allein und sind gekrümmt. Wird das Salz aus Wasser wiede holt umkrystallisirt, so verschwinden die hemiëdrischen Flächen mel und mehr, und zuletzt vollständig (Pasteur).

Das saure Ammoniaksalz schmeckt angenehm säuerlich, zuglei salzig, die Krystalle sind luftbeständig. Aus der wirksamen Säure da gestellt, hat das Salz ein specif. Gewicht = 1,55; es löst sich bei 1 C. in 3,11 Thln. Wasser (Pasteur), nach Liebig in 8 Thln. kalte und viel weniger kochendem Wasser; es ist in verdünntem Weingei nur wenig löslich, in starkem Alkohol und Aether ist es unlöslic Die Lösung von 0,2303 Salz in 0,7697 Wasser hat bei 8° C. ein speci Gewicht von 1,0979, und hat bei 20° C. ein Drehungsvermögen vo — 7°; auch beim Uebersättigen mit Ammoniak bleibt die Ablen kung des Lichtstrahls nach links. Wird 0,2680 Salz in 0,7320 Sal petersäure von 1,231 specif. Gewicht gelöst, so ist das Drehungsvermögen + 5,°6. — Das Salz verliert selbst in einem Luftstrom bei 100 C. nichts an Gewicht; auf 160° bis 200° C. erhitzt, zersetzt es sich es bilden sich 5 Aeq. HO und eine wenig lösliche Substanz von de Zusammensetzung $C_8 H_4 N O_5$; zugleich geht auch etwas Ammoniak fort und es entstehen geringe Mengen von Fumarsäure, Maleinsäure und von beiden Aepfelsäuren. Wird das Salz mit Ammoniak befeuchtet eingetrocknet und auf 200° C. erhitzt, so bildet sich nur Wasser und der Körper $C_8 H_4 N O_5$ (Pasteur).

Dieser Körper enthält 1 Aeq. Wasser weniger als das Imid de Aepfelsäure, welches = (NH_4O . HO + $C_8 H_4 O_8$) minus 4 HO sein müsste, d. i. $C_8 H_5 N O_6$. Es enthält vielleicht ein Imid von Maleinsäure oder Fumarsäure gemengt mit Malimid. — Könnte man die Aepfelsäure als HO . $C_8 H_4 O_8$ ansehen, d. h. als eine einbasische Säure, so wäre dieser Körper das Nitril dieser Säure [(NH_4O . $C_8 H_4 O_8$) minus 4 HO = $C_8 H_4 N O_5$].

Dessaignes und nach ihm J. Wolff[1]) haben durch Erhitzen des sauren äpfelsauren Ammoniaks auf 120° bis 180° C., so lange sich Wasser und Ammoniak entwickelte, wahrscheinlich denselben Körper, vielleicht unreiner, als röthlich weisse Substanz erhalten, welche, wie die von Pasteur erhaltene, bei längerem Kochen mit wässeriger Säure in Asparaginsäure (HO . $C_8 H_6 N O_7$) übergeht. Wolff konnte aus dem von ihm erhaltenen Zersetzungsproduct durch heisses Wasser einen Körper ausziehen, welcher beim Erkalten der Flüssigkeit sehr fein suspendirt bleibt und sich erst auf Zusatz von Säure zu Boden setzt; dieser Körper ist seiner Zusammensetzung nach vielleicht unreines Fumarimid = $C_8 H_3 N O_4$ (s. Asparaginsäure).

Bei der trockenen Destillation des sauren äpfelsauren Ammoniaks bildet sich neben anderen flüchtigen Producten auch Cyanammonium.

Pasteur hat auch aus der optisch unwirksamen Aepfelsäure das

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXX, p. 324. — Pharm. Centralbl. 1850, S. 348, u. 1851, S. 242. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXV, S. 293.

saure Ammoniaksalz dargestellt; es wird in rhombischen Krystallen wie das Salz der activen Säure erhalten, nur zeigen die Krystalle nie hemiëdrische Flächen. In der Wärme zersetzt sich dieses Salz, wie das saure Salz der wirksamen Säure.

Aus der Mutterlauge, welche von den Krystallen des Salzes der unwirksamen Säure abgegossen, krystallisirt beim weiteren Verdunsten ein 2 Aequivalent Wasser haltendes saures äpfelsaures Ammoniak, $\left.\begin{matrix}NH_4O\\HO\end{matrix}\right\} C_8H_4O_8 + 2\,HO$, in harten durchsichtigen Krystallen von monoklinometrischer Form: ∞ P(∞ Pn).P ∞ (∞ P : ∞ P = 124° 39′ im klinodiagonalen Hauptschnitt, (∞ Pn) : ∞ P = 149° 33′ : (P ∞) : (P ∞) im klinodiagonalen Hauptschnitt = 127° 20′, (P ∞) : ∞ P = 85° 22′ und 119° 22′; Winkel der geneigten Axen = 110° 56′.

Saures äpfelsaures und saures weinsaures Ammoniumoxyd. Wird 1 Thl. Ammoniaksalz der activen Aepfelsäure mit 2 Thln. des Ammoniaksalzes der rechtsdrehenden Weinsäure in 15 Thln. Wasser gelöst, so krystallisirt ein Doppelsalz, nach der Angabe gleiche Aequivalente beider Salze enthaltend, in undeutlichen Krystallen, welche in 11,8 Wasser löslich sind. Wird bei der Darstellung des Doppelsalzes zu viel oder zu wenig Wasser genommen, so krystallisirt dasselbe gemengt mit unverbundenem sauren weinsauren Ammoniak (Pasteur).

Mit der linksdrehenden Weinsäure giebt das saure äpfelsaure Ammoniak kein Doppelsalz.

Aepfelsaures Antimonoxyd-Ammoniumoxyd bildet sich beim Erhitzen von saurem äpfelsauren Ammoniak mit Antimonoxyd und scheidet sich beim freiwilligen Verdampfen der Flüssigkeit in grossen Krystallen ab, welche oft schwierig zu trennen sind von beigemengtem Ammoniaksalz. Die Krystalle zeigen sehr entwickelte hemiëdrische Flächen; eine Lösung von 0,0685 Salz in 0,9315 Wasser hat bei 16° C. eine Dichtigkeit von 1,035, und hat bei 17° C. ein Drehungsvermögen von + 115°. Wird das Antimonoxyd abgeschieden durch Schwefelammonium, so zeigt die Flüssigkeit wieder die Ablenkung nach links.

Aepfelsaurer Baryt. 1) Neutrales Salz. Die wässerige Lösung der Säure lässt sich selbst beim Sieden mit überschüssigem kohlensauren Baryt nicht vollständig neutralisiren; beim Abdampfen der Lösung wird aber neutrales Salz erhalten, so wie durch Sättigen der Säure mit Barytwasser. Die neutrale Verbindung kann wasserfrei, wie in Verbindung mit Krystallwasser erhalten werden.

a) $2\,BaO.C_8H_4O_8$. Das wasserfreie Salz wird durch Trocknen der wasserhaltenden Krystalle erhalten, und bildet sich direct, beim Abdampfen der kochend mit kohlensaurem Baryt gesättigten verdünnten Aepfelsäure, so wie beim Erhitzen einer gesättigten Lösung eines der wasserhaltenden neutralen Barytsalze; es scheidet sich hier in amorphen Rinden, oder als ein schweres Krystallmehl ab. Das Salz löst sich nicht in kaltem oder kochendem Wasser, aber leicht in freien Mineralsäuren. Auf Zusatz von Schwefelsäure verwandelt es sich in eine durchscheinende, fadenziehende Masse, welche nur durch anhaltendes Kochen mit Wasser zersetzt wird, unter Bildung und Abscheidung von pulverigem schwefelsauren Baryt.

b) $2\,BaO.C_8H_4O_8 + 2\,HO$. Wird eine mit Barytwasser gesättigte Lösung der Säure in gelinder Wärme verdampft, so scheidet sich ein Salz von der angegebenen Zusammensetzung in krystallinischen

Schuppen ab, welche sich in Wasser leicht lösen; sie verlieren bei 30° C. 1 Aeq., bei 100° C. das zweite Aeq. Krystallwasser.

c) $2\,BaO.C_8H_4O_8 + 4\,HO$. Die in der Kälte mit kohlensaurem Baryt gesättigte wässerige Aepfelsäure giebt beim Verdunsten im luftleeren Raum durchsichtige Krystallblättchen, welche 4 HO enthalten das Salz ist leicht in Wasser löslich; es verliert das Krystallwasser erst vollständig bei 200° C.

2) Saures Salz. Das Barytsalz löst sich in überschüssiger Aepfelsäure und hinterlässt dann beim Abdampfen eine amorphe, leicht in Wasser lösliche Masse.

Aepfelsaures Bleioxyd. Neutrales Salz, $2\,PbO\,.\,C_8H_4O_8 + 6\,HO$. Die freie Aepfelsäure wird nur durch essigsaures Blei, die gelösten äpfelsauren Salze werden auch durch salpetersaures Blei gefällt; der anfangs voluminöse flockige Niederschlag wird in einiger Zeit krystallinisch, ohne dabei seine Zusammensetzung zu verändern; besonders leicht erfolgt diese Umänderung in der Wärme und wenn die darüber stehende Flüssigkeit eine freie Säure enthält. Die optisch wirksame Säure verhält sich hierbei ähnlich wie die unwirksame, nur scheint das Bleisalz der letzteren etwas langsamer krystallinisch zu werden (Pasteur). Die Krystalle sind durchscheinende, weisse seidenglänzende, concentrisch gruppirte, oder auch vierseitige, schief abgestumpfte Nadeln oder talkartige Blättchen; sie röthen Lackmus; sie lösen sich kaum in kaltem Wasser, etwas leichter in der Siedhitze; das Bleisalz der optisch wirksamen Säure scheidet sich beim Erkalten der heissen Lösung sogleich krystallinisch ab, das Salz der unwirksamen Säure dagegen scheidet sich amorph ab und wird erst allmälig krystallinisch (Pasteur).

Beim Erhitzen mit nicht hinreichendem Wasser schmilzt das Bleisalz zu einer durchscheinenden fadenziehenden Masse, welche sich dann schwieriger in Wasser löst und nach dem Erkalten spröde und harzartig ist. Das Salz löst sich auch beim Erhitzen in verdünnter Essigsäure oder in wässeriger Aepfelsäure kaum mehr als in reinem Wasser, und scheidet sich beim Erkalten unverändert ab. In Salpetersäure ist es dagegen leicht löslich.

Das krystallisirte Salz verliert beim Erhitzen bis 100° C. alles Krystallwasser; auf 220° C. erhitzt, geht es unter Wasserverlust in fumarsaures Salz über.

Beim Behandeln des neutralen äpfelsauren Bleioxyds mit Ammoniak bildet sich ein unlösliches basisch-äpfelsaures Bleioxyd und ein lösliches äpfelsaures Bleioxyd-Ammoniak.

Ein basisch-äpfelsaures Bleioxyd, $4\,PbO\,.\,C_8H_4O_8$, fällt aus einer mit überschüssigem Ammoniak versetzten Lösung der wirksamen oder unwirksamen Säure mit essigsaurem Blei amorph nieder; der Niederschlag wird nicht krystallinisch und schmilzt auch nicht in siedendem Wasser (Pasteur).

Aepfelsaures Eisenoxyd. Die Aepfelsäure bildet mit Eisenoxyd eine braune gummiartige luftbeständige Masse, welche leicht in Wasser und Weingeist löslich ist.

Aepfelsaures Kali. 1) Die Kalisalze der Aepfelsäure sind nicht näher untersucht; das neutrale Salz ist (nach Braconnot) zerfliesslich und lässt sich nicht krystallisirt erhalten. Das saure Salz

bildet luftbeständige Krystalle, die sich leicht in Wasser lösen (Donovan). Beide Salze sind in Weingeist unlöslich.

Aepfelsaurer Kalk. 1) Neutrales Salz. Die Aepfelsäure verbindet sich mit Kalk zu neutralem Salz, theils ohne Krystallwasser aufzunehmen, theils unter Bindung von 2, 5 oder 6 Aeq. Krystallwasser. Die optisch active und die unwirksame Säure bilden die gleichen neutralen Kalksalze. Die gelöste Säure wird durch Neutralisiren mit Kalkwasser auch beim Erhitzen nicht getrübt (Unterschied von Citronsäure). — a) Wasserfreies Salz: $2CaO.C_8H_4O_8$. Wird die wässerige Lösung der Säure durch Schütteln mit kohlensaurem Kalk in der Kälte gesättigt, so bleibt die Flüssigkeit stark sauer, und selbst nach längerem Erhitzen mit überschüssigem Kalkcarbonat reagirt sie noch sauer. Wird die mit kohlensaurem Kalk warm oder kalt gesättigte, oder die mit Kalkwasser versetzte Aepfelsäure bis zum Sieden erhitzt, so scheidet sich, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, wasserfreier äpfelsaurer Kalk als körniges krystallinisches Pulver ab. Dasselbe Salz bildet sich auch beim mehrstündigen Kochen der wässerigen Lösung des sauren Salzes; es ist in kaltem und heissem Wasser fast unlöslich.

b) Ein wasserhaltendes Salz, $2CaO.C_8H_4O_8 + 2HO$, ward erhalten durch Erhitzen einer in der Kälte mit kohlensaurem Kalk gesättigten wässerigen Lösung von Aepfelsäure (Richardson und Merzdorf), so wie beim Abdampfen derselben (Braconnot), oder beim Stehenlassen eines Gemenges von Chlorcalcium und neutralem äpfelsauren Natron. Das Salz löst sich in 147 kaltem und in 65 kochendem Wasser; aus der kochend gesättigten Lösung krystallisirt aber beim Erkalten kein Salz.

c) Krystalle, $2CaO.C_8H_4O_8 + 4HO$, erhielten Richardson und Merzdorf aus gelöster und genau mit Kalkwasser neutralisirter Aepfelsäure beim Verdampfen im Vacuum; es bilden sich dünne glänzende Krystallblättchen; sie sind leicht in Wasser löslich; bei 100° C. verlieren sie die Hälfte ihres Krystallwassers, und sind dann unlöslich; bis 180° C. getrocknet sind sie wasserfrei.

d) Ein Salz, $2CaO.C_8H_4,O_8 + 5HO$, wird erhalten, nach Hagen, indem die Lösung von saurem äpfelsauren Kalk mit kohlensaurem Kali, Natron oder Ammoniak neutralisirt und die Lösung bei gelinder Wärme abgedampft wird; es scheiden sich hier harte, stark glänzende Krystalle ab von der angegebenen Zusammensetzung; diese verlieren bei 100° C. getrocknet nur 1 Aeq. Wasser und werden porcellanartig; bei 150° C. werden sie wasserfrei (Hagen).

e) Dessaignes und Chautard[1]) fanden, dass körniger äpfelsaurer Kalk mit 2 Aeq. HO beim Aufbewahren im feuchten Zustande innerhalb einiger Tage sich in durchscheinende rauhe kugelige Krystalle verwandelt hatte, welche bei 200° C. getrocknet 6 Aeq. Krystallwasser verlieren. Dieselben Krystalle setzen sich ab, wenn der mit Kalkmilch nahezu neutralisirte Vogelbeersaft 2 bis 3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur steht[2]).

Der äpfelsaure Kalk zersetzt sich beim Aufbewahren im feuchten Zustande für sich, wie nach Zusatz eines Ferments, und es bildet sich neben kohlensaurem Kalk bernsteinsaurer, essigsaurer oder buttersau-

[1]) Journ. de pharm. [3.] T. XIII, p. 243. — Pharm. Centralbl. 1848, S. 495.
[2]) Jahresber. von Liebig u. Kopp 1848, S. 500.

rer (milchsaurer?) Kalk; falls hauptsächlich Essigsäure oder Buttersäure entsteht, entwickelt sich auch Wasserstoff (s. Bernsteinsäure).

2) Saures Salz, $\left.\begin{matrix}CaO\\ HO\end{matrix}\right\} C_8H_4O_8 + 8HO$ (Braconnot) oder $+ 6HO$ (Hagen). Saurer äpfelsaurer Kalk findet sich in den Blättern der Esche (diese enthalten 5 Proc. Kalksalz, Garot), in den Stengeln von *Geranium zonale* und in den Beeren von *Rhus glabrum* und *Rh. copallinum*; durch Ausziehen der genannten Pflanzenstoffe mit Wasser und Abdampfen der Lösung kann das Salz erhalten, und durch Behandeln mit Thierkohle gereinigt werden (Rogers).

Man stellt das saure Salz aus dem neutralen dar durch unvollständige Zersetzung des letzteren mit Schwefelsäure, oder besser durch Lösen desselben in Aepfelsäure oder in verdünnter Salpetersäure, aus welchen Lösungen das saure Salz leicht krystallisirt.

Das saure Kalksalz bildet klare glänzende Säulen oder Nadeln.

Das saure Salz der optisch wirksamen Säure krystallisirt in rhombischen Krystallen, welche, aus Wasser krystallisirt, nur holoëdrische Flächen zeigen; aus Salpetersäure krystallisirt, treten vier einem unregelmässigen Tetraëder angehörende Flächen auf; hatte die Säure eine bestimmte Concentration, so verdrängen die hemiëdrischen Flächen sogar beinahe gänzlich die holoëdrischen. Die Krystalle des sauren Salzes sind spaltbar parallel $\infty \breve{P} \infty$ (Pasteur).

Das saure Kalksalz der unwirksamen Säure bildet gleiche Krystalle wie die wirksame, nur zeigen sie keine hemiëdrischen Flächen (Pasteur).

Die Krystalle mit 8 Aeq. HO gehören dem 2- und 2gliedrigen Systeme an (Nicklès); sie verlieren bei 100°C. nur $^3/_4$ ihres Krystallwassers; bei 180°C. getrocknet, sind sie wasserfrei.

Das saure Kalksalz mit 6 Aeq. HO krystallisirt in rhombischen Octaëdern; bei 100°C. verwandelt es sich, indem nahe 5 Aeq. Wasser fortgehen, in eine zähe fadenziehende Masse (Hagen).

Das saure äpfelsaure Kalksalz schmeckt angenehm sauer, etwas stärker als Weinstein; es löst sich in etwa 50 Thln. kaltem Wasser, in der Hitze etwas leichter; durch längeres Sieden mit Wasser wird es zersetzt unter Abscheidung von neutralem Salz. Das Salz löst sich nicht in Weingeist, wird aber in Berührung damit, namentlich in der Wärme, zersetzt unter Abscheidung von neutralem Kalksalz. Die reinen Alkalien zersetzen das Kalksalz schwierig und unvollständig, durch kohlensaure Alkalien wird es leicht und vollkommen zerlegt.

Wird die Lösung des sauren äpfelsauren Kalks mit einem Alkali versetzt, so sollen sich, nach Braconnot, Doppelsalze bilden, welche aber nicht näher untersucht sind.

Aepfelsaures Kupferoxyd. 1) Neutrales Salz, $2CuO . C_8H_4O_8 + 2HO$. Das neutrale Salz wird erhalten durch Erwärmen der Säure mit Kupferoxyd, Abdampfen des Filtrats zur Trockne, und Behandeln des Rückstandes mit Weingeist; dieser zieht die freie Säure aus, und das neutrale Salz bleibt als eine dunkelgrüne amorphe Masse zurück; sie löst sich leicht mit schön grüner Farbe in Wasser (Luck).

2) Basisches Salz, $2CuO . C_8H_4O_8 + CuO . HO + xHO$. Ueberschüssiges Kupferoxydhydrat so wie kohlensaures Kupferoxyd ver-

bindet sich beim Digeriren mit wässeriger Aepfelsäure schon in der Kälte damit zu einem basischen Salz, welches verschiedene Mengen Krystallwasser aufnimmt.

Wird die wässerige Säure in der Kälte mit kohlensaurem Kupferoxyd digerirt und die Lösung in der Wärme unter 40° C. oder im luftleeren Raume verdunstet, so bilden sich dunkelgrüne Krystalle, $3 CuO . C_8 H_4 O_8 + 6 HO$, welche beim Trocknen blau werden (Liebig).

Wird die Lösung, woraus sich dieses Salz bildet, oder wird überhaupt kohlensaures Kupferoxyd mit wässeriger Aepfelsäure gekocht, so scheidet sich ein unlösliches grünes, basisches Salz, $3 CuO . C_8 H_4 O_8 + 4 HO$, ab.

Wird eine Lösung von Kupferoxydhydrat in kalter concentrirter wässeriger Aepfelsäure mit Weingeist versetzt, so scheidet sich ein lösliches Salz ab, welches $= 3 CuO . C_8 H_4 O_8 + 5 HO$ sein soll (Braconnot).

3) Saures Salz, $\left.\begin{matrix} CuO \\ HO \end{matrix}\right\} C_8 H_4 O_8 + 2 HO$. Fein vertheiltes, durch Fällen von schwefelsaurem Kupfer mit Kalihydrat erhaltenes und bei gelinder Wärme getrocknetes Kupferoxydhydrat löst sich in der Kälte in wässeriger Aepfelsäure zu einer blauen Lösung, aus welcher beim Verdunsten unter 40° C. jenes Salz in prächtig smalteblauen Krystallen anschiesst. Die Krystalle verlieren bei 100° C. die 2 Aeq. Krystallwasser (Hagen).

Ein Doppelsalz von äpfelsaurem Kupferoxyd mit schwefelsaurem Ammoniak soll erhalten werden, wenn eine Mischung von etwas überschüssigem schwefelsauren Kupferoxyd mit äpfelsaurem Ammoniak abgedampft wird; zuerst krystallisirt überschüssiger Kupfervitriol, und später bilden sich schöne grasgrüne luftbeständige Krystallnadeln des angegebenen Doppelsalzes (Schulze[1]).

Aepfelsaures Lithion. Die neutrale wie die saure Lösung der Base in der Säure hinterlässt beim Verdampfen eine nicht krystallisirende syrupartige Masse, welche auch in warmer Luft nicht erhärtet.

Aepfelsaure Magnesia. 1) Neutrales Salz, $2 MgO . C_8 H_4 O_8 + 10 HO$. Wenn man die verdünnte Aepfelsäurelösung mit Magnesia kocht und das neutrale Filtrat zur Krystallhaut abdampft, so krystallisirt beim Stehen das wasserhaltende neutrale Salz. Dieselbe Verbindung wird erhalten durch Fällen von gelöstem äpfelsauren Baryt mit schwefelsaurer Magnesia und Abdampfen des Filtrats. Das Salz krystallisirt in rhombischen Säulen von bitterlichem Geschmack, sie lösen sich in 28 bis 29 Thln. kaltem, weniger in heissem Wasser; sie verwittern an der Luft und verlieren bei 100° C. nur 8 Aeq. Wasser, nehmen dann aber selbst bei 120° C. nicht mehr an Gewicht ab.

Ein wasserfreies Salz, $2 MgO . C_8 H_4 O_8$, wird erhalten, wenn die concentrirte Lösung des vorigen Salzes durch absoluten Weingeist gefällt wird; die sich abscheidenden dicken weissen Flocken, welche beim Erwärmen zum Theil zu einer fadenziehenden Masse schmelzen, werden mit Weingeist ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet.

2) Saures Salz, $\left.\begin{matrix} MgO \\ HO \end{matrix}\right\} C_8 H_4 O_8 + 3 HO$. Zur Darstellung

[1]) Archiv der Pharm. [2.] Bd. LVII, S. 273.

dieses Salzes sättigt man gelöste Aepfelsäure zur Hälfte mit kohlensaurer Magnesia und dampft die Lösung zur Krystallisation ab. Das Salz krystallisirt in flachen Säulen, welche bei 100° C. nur 2 Aeq. Wasser verlieren; bei höherer Temperatur schmelzen sie (Hagen).

Aepfelsaures Manganoxydul. 1) Neutrales Salz wird durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Manganoxydul erhalten; beim Abdampfen der Lösung bleibt es als eine gummiartige, leicht in Wasser lösliche Masse zurück.

2) Saures Salz. Wird die neutrale Lösung des vorigen Salzes mit freier Aepfelsäure versetzt, so scheidet das saure Salz sich als weissliches Pulver ab, und kann durch Auflösen in heissem Wasser in durchsichtigen rosenrothen Krystallen erhalten werden, welche sich in 41 Thln. kaltem Wasser lösen.

Aepfelsaures Natron. Das neutrale äpfelsaure Natron ist eine amorphe zerfliessliche, nicht in Weingeist lösliche Masse.

Das saure Salz bildet luftbeständige Krystalle und ist in Wasser, aber nicht in Weingeist löslich.

Aepfelsaures Quecksilberoxyd. Wird Quecksilberoxyd in erwärmter Aepfelsäure gelöst, so bleibt beim Abdampfen eine gummiartige Masse von neutralem Salz zurück, welches durch Wasser zerlegt wird unter Abscheidung von unlöslichem basischen Salz (Braconnot).

Wird die Aepfelsäure in nicht zu verdünnter Lösung mit überschüssigem Quecksilberoxyd gekocht, so scheidet sich aus dem Filtrat ein gelbes basisches Salz ab, welches auch durch Fällen von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit neutralem äpfelsauren Kali erhalten werden soll.

Wird Quecksilberoxyd mit überschüssiger concentrirter Aepfelsäure gekocht, so scheidet sich aus dem Filtrat ein in Wasser lösliches saures Salz in Krystallen ab.

Aepfelsaures Quecksilberoxydul. Dieses Salz wird erhalten durch Fällung der Aepfelsäure oder des äpfelsauren Ammoniaks oder Kalis mit salpetersaurem Quecksilberoxydul als dicker weisser Niederschlag. Wird die wässerige Säure mit frisch gefälltem Quecksilberoxydul bei 75° C. digerirt, so setzt das Filtrat einen krystallinischen Niederschlag des Salzes ab.

Aepfelsaures Silberoxyd, $2\,AgO\,.\,C_8H_4O_8$. Das salpetersaure Silberoxyd fällt die freie Säure nicht; die sauren äpfelsauren Alkalien werden dadurch nur zur Hälfte, die neutralen Alkalien dagegen vollständig gefällt. Der Niederschlag ist ein schneeweisses körniges Krystallpulver von 4,0 specif. Gewichte bei 15° C.; es löst sich in kochendem Wasser, beim Erkalten scheidet sich unter Schwärzung der Flüssigkeit metallisches Silber ab; es löst sich leicht in Säuren, hierbei wird der sich nicht sogleich lösende Theil dunkel gefärbt. Das lufttrockene Salz ist wasserfrei; am Sonnenlicht schwärzt es sich; beim starken Trocknen wird es gelblich; bei stärkerem Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich unter Bildung von Wasser, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Fumarsäure und brenzlichen Producten.

Aepfelsaurer Strontian. 1) Neutrales Salz, $2\,SrO\,.\,C_8H_4O_8 + 3\,HO$. Strontianwasser trübt die gelöste Aepfelsäure nicht; wird die wässerige Säure mit kohlensaurem Strontian durch Digeriren gesättigt, so scheidet sich das Salz nach dem Abdampfen zur Krystalli-

sation in warzenförmigen Massen ab; die wasserhaltenden Krystalle verlieren bei 100° C. 2 Aeq. Wasser.

2) Saures Salz. Aus der Lösung des neutralen Salzes scheidet sich auf Zusatz von freier Aepfelsäure das saure Salz krystallinisch ab; es ist kaum in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich.

Aepfelsaure Thonerde. Die Aepfelsäure bildet mit dem Aluminiumoxyd eine neutrale Verbindung, welche in Wasser löslich ist, die Lösung röthet schwach Lackmus, sie hinterlässt beim Verdampfen eine luftbeständige, aber leicht lösliche gummiartige Masse, ihre Lösung wird weder durch Kali noch durch Ammoniak gefällt.

Aepfelsaures Uranoxyd. Ein gelbes, wenig in Wasser lösliches Salz.

Aepfelsaure Yttererde, $2YO . C_8H_4O_8 + 2HO$. Das Salz wird durch Digeriren von wässeriger Aepfelsäure mit kohlensaurer Yttererde und Verdampfen des Filtrats in kleinen Krystallwarzen, oder durch Fällen von neutralem äpfelsauren Alkali mit einem Yttererdesalz in concentrirten Lösungen als weisser Niederschlag erhalten; es ist in 74 Theilen Wasser löslich, beim Verdampfen der Lösung scheidet es sich in weissen Körnern ab. Das Salz löst sich in wässeriger Aepfelsäure, beim Abdampfen scheidet sich aber wieder neutrales Salz ab; mit äpfelsaurem Natron bildet es ein leicht lösliches nicht krystallisirendes Doppelsalz. Die krystallisirte äpfelsaure Yttererde verliert bei 110° C. noch nicht das Krystallwasser.

Aepfelsaures Zinkoxyd. 1) Neutrales krystallisirtes Salz $= 2ZnO . C_8H_4O_8 + 6HO$. Wird wässerige Aepfelsäure mit hinreichend kohlensaurem Zinkoxyd zum Sieden erhitzt, so scheidet sich basisches Salz ab; wenn dann die erkaltete Flüssigkeit verdampft wird, so krystallisirt das neutrale wasserhaltende Salz in sehr glänzenden zarten vierseitigen Säulen, gerade abgestumpft oder mit zwei Flächen zugeschärft; das Salz löst sich in etwa 60 Thln. kaltem Wasser, die Lösung röthet Lackmus; es löst sich in etwa 10 Thln. kochendem Wasser, im letzteren Fall findet aber wenigstens theilweise Zersetzung statt, es bleibt unlösliches basisches Salz zurück, und das Filtrat scheidet beim Erkalten nichts ab. Die Lösung des Salzes lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab.

Die Krystalle werden bei 100° C. undurchsichtig, verlieren dabei ihr Krystallwasser nicht vollständig, indem bei dieser Temperatur 8 (nach Liebig), 5 Aeq. (nach Hagen) Wasser fortgehen; bei 120° C. zerfallen sie unter Verlust allen Wassers zu einem weissen voluminösen Pulver.

Wird das Salz durch Digestion der Säure mit kohlensaurem Zinkoxyd unter 30° C. dargestellt, so scheiden sich aus dem Filtrat nach einiger Zeit kleine glänzende Krystalle aus, deren Form von der des vorhergehenden Salzes verschieden ist, welche aber dieselbe Zusammensetzung haben; beim Trocknen verlieren sie bei 100° C. die 6 Aeq. Krystallwasser vollständig.

2) Basisches Salz, $3(2ZnO . C_8H_4O_8) + 2(ZnO . HO) + 4HO$. Das basische Salz bildet sich sowohl beim stärkeren Erhitzen von reinem oder kohlensaurem Zinkoxyd mit wässeriger Aepfelsäure wie beim Auflösen des neutralen Salzes in heissem Wasser. Wird die Lösung der Säure mit kohlensaurem Zinkoxyd anhaltend gekocht, so gesteht die filtrirte Flüssigkeit zu einer zitternden Gallerte, welche, in

Wasser vertheilt und damit anhaltend gekocht, sich in ein sandiges Pulver verwandelt, welches, bei 100° C. getrocknet, die oben angegebene Zusammensetzung[1]) hat. Das Salz verliert, bei 200° C. anhaltend getrocknet, unter Zersetzung 8 Aeq. Wasser, und ist dann ein Gemenge von äpfelsaurem mit fumarsaurem Zinkoxyd, welches letztere sich durch Wasser ausziehen lässt, und aus welcher Lösung sich durch Zusatz von Salpetersäure die Fumarsäure leicht abscheiden lässt.

3) Saures Salz, $\left.\begin{matrix}ZnO\\HO\end{matrix}\right\} C_8H_4O_8 + 2HO$. Wird das neutrale oder das basische Salz in einem bedeutenden Ueberschuss von Aepfelsäure gelöst, so scheidet sich das saure Salz leicht in Quadratoctaëdern ab; diese lösen sich in 23 Thln. kaltem Wasser ohne Zersetzung. Das Salz schmilzt beim Erhitzen und verliert 2 Aeq. Wasser.

Mit Ammoniak scheint das Salz eine Doppelverbindung zu bilden.

Aepfelsaures Zinnoxyd und -oxydul sollen nicht krystallisirbare leicht lösliche Verbindungen sein. *Fe.*

Aepfelsinenschalenöl. Völkel hat aus den Schalen der Aepfelsinen oder süssen Orangen (von *Citrus Aurantium Risso*) durch Destillation mit Wasser ein ätherisches Oel abgeschieden, für welches er die gleiche Zusammensetzung wie für die Camphene, nämlich C_5H_4 gefunden hat. *Fe.*

Aepfelwein oder Cider, die durch Gährung von Aepfelsaft erhaltene weinige Flüssigkeit (vergl. Most, erste Aufl. Bd. V. S. 403 u. d. Art. Wein).

Aegagropilae, deutscher Bezoar, Gemskugeln, heissen die aus verfilzten Pflanzen- und Thierfasern bestehenden, mit einem Ueberzug von getrocknetem Schleim überzogenen Ballen, welche sich zuweilen in den Eingeweiden mancher Wiederkäuer, besonders der Gemsen, finden; sie sind nicht näher untersucht. *Fe.*

Aequinolith. Ein in Mexico, namentlich in den Obsidianen von Cerro del Quinche und Cerro de los Navajas vorkommendes, wahrscheinlich dem Perlstein angehöriges Mineral. *P.*

Aequipollenz (*l'équipollence*). Es ist bekannt, dass wenn man zwei passende gelöste Salze mit einander mengt, oft erst nach längerer Zeit ein Niederschlag entsteht, dessen Bildung häufig durch Bewegen oder Schütteln der Lösungen beschleunigt oder veranlasst wird; so bei dem sauren weinsauren Kali, der oxalsauren Magnesia, dem bernstein-

---

[1]) Diese Formel, welche Hagen berechnet, stimmt im Wasserstoff am besten mit den gefundenen Resultaten; Kolbe nimmt statt 4 HO 6 Aeq. HO an; dann stimmt die Rechnung wohl bei dem Kohlenstoff und Zinkoxyd etwas besser, aber der gefundene Wasserstoff beträgt dann 0,1 weniger als die Rechnung erfordert; L. Gmelin nimmt die freilich einfachere Formel $(2\,ZnO\,.\,C_8H_4O_8) + (ZnO\,.\,HO) + 8\,HO$ an; diese Berechnung giebt dann fast 2 Proc. Kohlenstoff weniger als die Analyse. Es ist deshalb die Formel von Hagen beibehalten.

	Kolbe	Gmelin	Hagen	
	berechnet		berechnet	gefunden
Zinkoxyd	43,5	44,8	44,6	44,0
Kohlenstoff . . .	19,8	17,5	19,8	19,0
Wasserstoff . . .	2,7	2,9	2,5	2,6

sauren Bleioxyd. Gay-Lussac nimmt nun an, dass überhaupt beim Mischen zweier neutralen Salzlösungen sich durch theilweise gegenseitige Zersetzung derselben zwei neue Salze bilden, deren Quantität in einem bestimmten Verhältniss zu den noch unzersetzten Salzen steht, so dass zuerst eine Art Gleichgewicht zwischen den ursprünglich vorhandenen und den neu entstandenen Salzen besteht; dieses wird aber bald gestört, indem Unlöslichkeit oder Flüchtigkeit u. s. w. der neuen Salze ins Spiel kommt, und es findet dann in Folge davon Abscheidung der neu entstehenden Verbindung Statt, und damit weiter Bildung dieses Salzes. Das Eintreten dieser Abscheidung erfordert eine gewisse, oft sogar eine längere Zeit; Gay-Lussac bezeichnet nun den Zustand des Gleichgewichts, der der Abscheidung vorangeht, als Aequipollenz oder Indifferenz [1]). *Fe.*

Aequivalente
Aequivalentenscale } s. Atomgewichte.

Aërolith s. Meteorstein.

Aërophor. Poumarède [2]) hat unter diesem Namen einen Apparat vorgeschlagen, der dazu dienen soll, den Gehalt der ausgeathmeten Luft an Wasser und Kohlensäure zu bestimmen. Der Apparat besteht aus zwei mit Ventilen versehenen und in einem Mundstück sich vereinigenden Röhren, von denen die eine die ausgeathmete Luft in ein Chlorcalciumrohr und einen Kaliapparat leitet, während durch das zweite Rohr wieder neue Luft eingeathmet wird. *Fe.*

Aerosit hat man ein in den Kolywan'schen Silbergruben vorkommendes Rothgültigerz genannt, das indess mit dem gewöhnlichen zusammenfallen dürfte. *P.*

Aërotannyt, d. h. Luftverdünner, hat Kastner [3]) einen Apparat genannt, der zum Verdünnen der Luft statt einer Luftpumpe dienen soll. Er besteht aus einer kupfernen Hohlkugel, welche mit einem Recipienten in Verbindung gesetzt werden kann. Die Luft wird aus der Kugel durch Erhitzen zum Theil ausgetrieben, und dann der Hahn geschlossen. *Fe.*

Aerugo, *Viride aeris* (Grünspan), ist basisch essigsaures Kupferoxyd, häufig verunreinigt mit den Resten organischer Substanzen, welche der zur Darstellung dienenden unreinen Essigsäure beigemengt waren (s. Art. Grünspan).

Unter dem Namen *Aerugo nobilis*, antike Patina (vergl. 1. Aufl., Bd. VI, S. 101), versteht man den grünblauen mit Braun gemischten Anflug, der sich bei langer Einwirkung der Luft und Feuchtigkeit auf alten Bronzegegenständen, z. B. antiken Statuen, gebildet hat. Er besteht im Wesentlichen aus basisch kohlensaurem Kupferoxyd und Schwefelkupfer. Künstlich kann man ähnliche Ueberzüge auf Kupfer und Bronze hervorbringen, indem man die Gegenstände in eine Lösung von 1 Thl. Salmiak und $^1/_4$ Thl. Sauerkleesalz in 108 Thln. Essig oder in eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd, der man etwas

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] Bd. LXX, p. 430. — [2]) Compt. rend. de l'acad. T. XXV, p. 254. — [3]) Kastner's Arch. Bd. II, S. 500.

Weinstein oder Salmiak zugesetzt hat, taucht oder sie damit bestreicht, sofort mit Leder trocken reibt und dieses Verfahren von Zeit zu Zeit wiederholt.

Nach Elsner kann man Zink einen ähnlichen Ueberzug geben, wenn man die mit verdünnter Salzsäure gut gereinigten Gegenstände in eine Lösung von Kupferchlorid taucht, bald sorgfältig abwäscht und trocknet, wodurch sie einen gleichmässig braunen Bronzeton erhalten sollen. Bestreicht man sie dann mit sehr verdünnter Kupferchloridlösung und lässt diese an einem feuchten schattigen Ort eintrocknen, so soll man ganz wie mit antiker Patina bekleidete Oberflächen erhalten. Dieser Ueberzug wird aber sehr leicht ganz schwarz und missfarbig. Sollen Zinkgegenstände dauerhaft bronzirt werden, so müssen sie auf galvanischem Wege gut mit Kupfer überzogen, und dann ein Messingniederschlag auf gleiche Weise darauf abgelagert worden sein.

Am täuschendsten ahmt man die antike Platina nach, wenn man den Messing- oder Bronzeguss in einen von allen Seiten durchlöcherten Kasten oder in ein Stück Packtuch mit feuchtem Sande so einlegt, dass letzterer sie überall in einer etwa 3 Zoll dicken Schicht umgiebt. Der Sand darf nicht nass, sondern nur feucht sein und weder Staub enthalten noch zu grob sein. So eingepackt hängt man sie in einen grossen Kasten, auf dessen Boden eine Schale mit einem Gemische von Kalkhydrat und Salmiak, eine mit concentrirter Essigsäure und ein Glas mit kohlensaurem Kalke steht, auf den man alle Tage etwa 2 Loth concentrirte Salzsäure giesst. Nach etwa vierzehn Tagen wird man die Gegenstände aus dem Sande nehmen, abspülen und mit einem feinen Leder trocken reiben können. Setzt man sie dann noch 24 Stunden in den Kasten, nachdem man alle Gasentwickelungsgefässe entfernt hat, so erreicht man die gewünschte Farbe der Oberfläche gewöhnlich ganz vollkommen. *V.*

Aes. Bronze der Alten, wesentlich nur aus Kupfer und Zinn bestehend, obwohl man darin bisweilen etwas Zink, Silber, Eisen, Blei gefunden hat, was wohl der ungenügenden Bekanntschaft mit der Reindarstellung der Metalle in jener Zeit, oder der directen Reduction der Legirung aus gemischten Erzen zugeschrieben werden muss. *V.*

Aes cyprium wurde das Kupfer genannt, weil die Alten von der Insel Cypern grosse Mengen dieses Metalls bezogen. *V.*

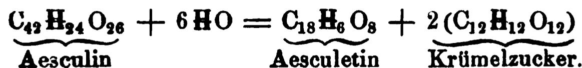
Aes ustum. Unter diesem Namen war sonst Schwefelkupfer officinell. Nach anderen Vorschriften erhielt man kein Schwefelkupfer, sondern unreines Kupferoxyd, indem man Kupferbleche zwischen Kochsalz in einen Tiegel schichtete, diesen der Glühhitze aussetzte, den Rückstand zerschlug, das zurückgebliebene metallische Kupfer aussuchte und den Rest pulverte und mit Wasser auswusch. *V.*

Aescher nannte man das Gemenge von Holzasche und Kalk, welches zur Darstellung der Aescherlauge dient; der nach dem Auslaugen des Aeschers bleibende Rückstand ist der ausgelaugte Aescher.

Aeschynit (*αἰσχύνειν*, verunstalten, in Bezug auf sein Aufblähen vor dem Löthrohre), ein zu Miask am Ural vorkommendes Mineral, welches, nach Hartwall's Analyse, aus 56 Titansäure, 20 Zirkonerde, 15 Ceroxyd, 3,8 Kalk, 2,6 Eisenoxyd und 0,5 Zinnoxyd

(97,9); nach **Hermann's** späterer Analyse dagegen aus 25,90 Titansäure, 33,20 Niobsäure (Columbinsäure), 22,20 Ceroxyd, 5,12 Ceroxydul, 5,45 Eisenoxydul, 6,22 Lanthanoxyd, 1,28 Yttererde und 1,20 Wasser (100,57) besteht. Sowohl durch seine chemische Constitution als durch seine Krystallform und anderen Eigenschaften schliesst es sich dem Polymignit, Polykras, Euxenit u. s. w. an. *Th. S.*

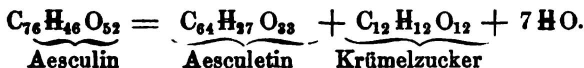
Aesculetin[1]), ein Zersetzungsproduct des Aesculins, welches 1853 von **Rochleder** und **Schwarz** entdeckt, und bald darauf, unabhängig von ihnen, von **Zwenger** aufgefunden wurde. Dieser Körper scheint zum Aesculin in ähnlicher Beziehung zu stehen wie Gallussäure zur Gerbsäure. Die Zusammensetzung des bei 100° C. getrockneten Aesculetins ist, nach **Rochleder** und **Schwarz**, = $C_{18}H_6O_8$; in Verbindungen kann es 2 Aeq. Wasser abgeben, und das trockene Aesculetin kann daher als $C_{18}H_4O_6 + 2HO$ bezeichnet werden. **Zwenger** nimmt für die bei 100° C. getrocknete Substanz die Formel $C_{64}H_{22}O_{28}$ an; lufttrocken enthält sie noch Wasser und ist dann, nach **Zwenger**, $C_{64}H_{22}O_{28} + 5HO$. Zur Beurtheilung der Richtigkeit der einen oder der anderen Formel ist es wesentlich, die quantitativen Verhältnisse bei der Bildung des Aesculetins durch Spaltung des Aesculins in diesen Körper und Zucker zu beachten. **Rochleder** und **Schwarz** haben die Menge des Zuckers, welcher sich hier bildet, bestimmt; sie fanden 70,7 Proc.; danach wäre die Zersetzung diese:



$$\underbrace{C_{42}H_{24}O_{26}}_{\text{Aesculin}} + 6HO = \underbrace{C_{18}H_6O_8}_{\text{Aesculetin}} + \underbrace{2(C_{12}H_{12}O_{12})}_{\text{Krümelzucker.}}$$

Der Rechnung nach hätten 74,4 Proc. Zucker erhalten werden sollen; es ist aber wohl erklärlich, dass sich eine kleine Menge des Zuckers der Reaction entzog, sei es durch nicht vollständige Zersetzung des Aesculins, oder durch weitere Umsetzung des schon gebildeten Zuckers.

Nach **Zwenger** erfolgt die Spaltung des Aesculins in folgender Weise:



$$\underbrace{C_{76}H_{46}O_{52}}_{\text{Aesculin}} = \underbrace{C_{64}H_{27}O_{33}}_{\text{Aesculetin}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Krümelzucker}} + 7HO.$$

. Die Spaltung erfolgt hier unter Abscheidung von Wasser, während sonst die Elemente desselben bei diesem Process gewöhnlich aufgenommen werden; der Rechnung nach sollen hierbei nur 20,6 Proc. Zucker sich bilden, was mit den von **Rochleder** und **Schwarz** erhaltenen Resultaten nicht vereinbar ist. Dagegen stimmen die von **Zwenger** mitgetheilten Elementaranalysen der Substanz, wie ihrer Verbindung mit Bleioxyd mit denen von **Rochleder** und **Schwarz** vollständig überein, und man muss daher die Formel $C_{18}H_4O_6 + 2HO$ für die bei 100° C. getrocknete, und $C_{18}H_4O_6 + 2HO + 2aq.$ für die krystallisirte Substanz wohl für die richtige annehmen.

Rochleder und **Schwarz** fanden für das bei 100° C. getrocknete Aesculetin im Mittel 60,68 Kohlenstoff und 3,53 Wasserstoff, sie berechnen 60,67 Kohlenstoff und 3,37 Wasserstoff; **Zwenger** fand 60,69 Kohlenstoff und 3,49 Wasserstoff.

Das Aesculetin entsteht durch Einwirkung von Emulsin oder von ver-

[1]) Literatur s. S. 197 bei **Aesculin**.

dünnten Säuren auf Aesculin, sowie durch Zersetzung desselben bei höherer Temperatur; hierbei wird gleichzeitig Zucker erhalten, der die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Krümelzuckers zeigt, namentlich durch Hefe leicht in Gährung versetzt wird. Wird eine kalt gesättigte Lösung des Aesculins mit einer Lösung von Emulsin aus süssen Mandeln versetzt und bei einer Temperatur von 26° bis 30° C sich selbst überlassen, so trübt sie sich bald, und es scheidet sich das Aesculetin als ein weisses Pulver ab, welches nach dem Abfiltriren abgewaschen und aus siedendem Wasser umkrystallisirt wird. Die von dem Aesculetin abfiltrirte Lösung enthält neben wenig Aesculetin das Emulsin und den gebildeten Zucker; durch Eindampfen der Lösung zur Trockne und Ausziehen mit Weingeist erhält man den Zucker mit etwas Aesculetin verunreinigt, welches beim Auflösen in möglichst wenig Wasser fast vollständig zurückbleibt. Um den Zucker rein von Aesculetin zu erhalten, fällt man die siedende wässerige Lösung desselben mit essigsaurem Bleioxyd, welches nur das Aesculetin niederschlägt (Rochleder und Schwarz).

Zur Zerlegung des Aesculins mit Säure wendet man, nach Rochleder und Schwarz, zweckmässig Schwefelsäure an; das Aesculin wird mit etwa dem 12 fachen Gewicht an Wasser übergossen, und dieses dann mit $^1/_8$ seines Volumens an concentrirter Schwefelsäure gemischt. Beim Erwärmen im Wasserbade färbt die Flüssigkeit sich bald gelb, und es scheiden sich nadelförmige Krystalle aus; wenn deren Menge nicht zunimmt und die Flüssigkeit sich dunkler färbt, so lässt man sie erkalten, und trennt dann die Lösung von den Krystallen durch Filtriren; aus dem Filtrat kann, nach Neutralisation mit Bleioxyd, durch Abdampfen, der Zucker erhalten werden; die Krystalle sind Aesculetin, welches durch einen braunen, hartnäckig anhängenden Farbstoff gefärbt ist. Zur Reinigung werden die Krystalle in heissem Wasser gelöst mit Thierkohle behandelt; aus der siedend filtrirten Flüssigkeit krystallisirt das Aesculetin sogleich. Um allen Farbstoff vollständig zu entfernen, werden die Krystalle mit etwas Ammoniak befeuchtet, und dann mit wenig Wasser abgewaschen, wobei das Ammoniak allen Farbstoff fortnimmt. Der Rückstand wird in siedendem Wasser mit Zusatz von etwas Salzsäure gelöst, worauf das Aesculetin sich in farblosen Krystallen abscheidet (Rochleder und Schwarz).

Nach Zwenger ist Salzsäure passender zur Darstellung des Aesculetins als Schwefelsäure, weil diese leicht weiter gehende Zersetzungen bewirkt. Das Aesculin wird in ziemlich concentrirter Salzsäure gelöst, man kocht einige Zeit und lässt dann erkalten, worauf die Flüssigkeit zu einem Brei erstarrt; dieser wird zuerst mit Wasser verdünnt, dann filtrirt und abgewaschen, und darauf in heissem Weingeist gelöst; die Lösung wird mit neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt, es bildet sich ein gelatinöser gelber Niederschlag von Aesculetin-Bleioxyd, der zuerst mit Weingeist und dann mit siedendem Wasser abgewaschen wird; danach vertheilt man ihn in Wasser, und leitet Schwefelwasserstoff zur vollständigen Fällung des Bleis ein; die Flüssigkeit wird dann siedend vom Schwefelblei abfiltrirt; es krystallisirt das Aesculetin, welches durch Umkrystallisiren gereinigt wird. War die Salzsäure zu verdünnt, so enthält das Aesculetin noch unzersetztes Aesculin beigemengt, und muss dann von Neuem mit Salzsäure behandelt werden (Zwenger).

Das Aesculetin krystallisirt aus der wässerigen Lösung in feinen glänzenden Nadeln und Blättchen, welche der Benzoësäure sehr ähnlich sind; auf dem Filter gesammelt, bilden sie nach dem Trocknen eine silberglänzende Haut, welche sich leicht von dem Papier ablöst. Es hat einen bitteren etwas kratzenden Geschmack, und reagirt schwach sauer. Es löst sich wenig in kaltem, etwas leichter in kochendem Wasser; es löst sich auch wenig in kaltem, aber leicht in siedendem Alkohol; in Aether ist es fast unlöslich. Die kalt gesättigte Lösung des Aesculetins ist bei durchfallendem Licht farblos, eine heiss gesättigte dagegen schwach gelblich, im reflectirten Licht sind beide Lösungen schwach blau gefärbt, auch wenn das Aesculetin frei von Aesculin ist (Zwenger); durch Zusatz von kohlensaurem Ammoniak wird die Färbung stärker, bei Zusatz von Säuren verschwindet sie sogleich.

Das Aesculetin verliert im Vacuum über Schwefelsäure, sowie beim Trocknen bei 100° C. Wasser, wobei es gelblich wird. Es schmilzt noch nicht bei 270° C. Auf dem Uhrglas über der Weingeistflamme erhitzt, schmilzt es, während sich ein Theil der Substanz verflüchtigt, unter theilweiser Zersetzung zu einer mehr oder weniger gefärbten ölartigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten in glänzenden Krystallen erstarrt.

Das Aesculetin zeigt schwach saure Eigenschaften; es löst sich bei Zusatz von reinen oder kohlensauren Alkalien leicht in Wasser; die Lösung ist goldgelb, auf Zusatz von Säure wird sie farblos und das Aesculetin scheidet sich unverändert ab. Bestimmte Verbindungen zwischen Aesculetin und Alkali sind nicht dargestellt. Wird Aesculetin in möglichst wenig siedender Ammoniakflüssigkeit gelöst, so scheiden sich beim Erkalten glänzende citrongelbe Blättchen des Ammoniaksalzes ab; diese Verbindung verliert sogleich Ammoniak, und beim Liegen an der Luft bleibt in einigen Stunden nur reines Aesculetin zurück. Wird zum Lösen des Aesculetins Alkohol angewendet, der selbst nur eine Spur Kalk enthält, so scheidet sich beim Erkalten das Aesculetin in schön gelb gefärbten Krystallen ab, die aber dennoch nur eine Spur Kalk enthalten.

Bis jetzt hat das Aesculetin nur mit Bleioxyd verbunden erhalten werden können; es bildet mit diesem Oxyd mehrere Verbindungen mit verschiedenem Wassergehalt; diese werden bei längerem Auswaschen leicht zersetzt, indem bleireichere Verbindungen sich lösen, und der Rückstand ärmer an Bleioxyd ist.

Wird eine siedende wässerige Lösung von Aesculetin mit einer Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt, so bildet sich ein citrongelber Niederschlag von gelatinöser Beschaffenheit, wie Thonerdehydrat, der nach dem Auswaschen mit siedendem Wasser beim Trocknen stark zusammenschrumpft, und dann derbe, dem Gummigut ähnliche Stücke bildet, und nach dem Pulvern wie chromsaures Bleioxyd aussieht. Dieses Salz ist ursprünglich $2\,PbO \,.\, C_{18}H_4O_8 + 4\,HO$; es enthält aber meistens in Folge der Zersetzung beim Auswaschen etwas weniger Bleioxyd als die Formel erfordert (Rochleder und Schwarz).

Beim Fällen von in Alkohol gelöstem Aesculetin mit alkoholischer Bleizuckerlösung bildet sich ein pulveriger citrongelber Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Alkohol und dem Trocknen bei 100°C. $= 2\,PbO \,.\, C_{18}H_4O_8$ ist (Rochleder und Schwarz). Dieselbe Ver-

bindung erhielt[1]) Zwenger durch Fällen aus wässeriger Lösung als hellgelben gelatinösen Niederschlag, der nach dem Trocknen dunkel gefärbt und spröde war, beim Zerreiben aber ein hellgelbes Pulver lieferte.

Das Aesculetin wird in wässeriger Lösung bei Zusatz von Eisenoxydsalz oder Eisenchlorid intensiv grün gefärbt, diese Farbe verschwindet auf Zusatz von Säuren; reine Eisenoxydulsalze bringen keine Färbung hervor. Salpetersaures Silber wird durch Aesculetin in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch reducirt; in alkalischer Lösung reducirt es das Kupferoxyd zu Oxydul. Selbst in der concentrirtesten Salzsäure löst Aesculetin sich in der Wärme ohne Zersetzung auf; concentrirte Schwefelsäure zerstört es beim Erwärmen; durch kochende Salpetersäure wird es in Oxalsäure verwandelt.

Wird das Aesculetin in einer Lösung von saurem schwefligsauren Ammoniak zum Sieden erhitzt, so wird es zersetzt und scheidet sich beim Erkalten nicht mehr ab. Die gelbliche Lösung enthält einen eigenthümlichen Körper, der noch nicht isolirt ist, weil er sich besonders bei Gegenwart von überschüssigem Alkali auserordentlich leicht oxydirt. Dieser Körper enthält Schwefel und Stickstoff. Der Schwefel wird durch Zusatz von Säure weder als Schwefelwasserstoff noch als schweflige Säure abgeschieden, und lässt sich erst nach Zerstörung des Körpers nachweisen; der Stickstoff ist nicht in der Form von Ammoniak darin enthalten.

Wird die siedende Lösung des Aesculetins nach dem Kochen mit saurem schwefligsauren Ammoniak mit Barytwasser neutralisirt, so färbt das Filtrat sich an der Luft blutroth, und giebt beim Erwärmen auf dem Wasserbade eine schön rothe Lösung.

Wird die Lösung in saurem schwefligsauren Ammoniak mit Ammoniak versetzt, so färbt sie sich unter Absorption von Sauerstoff bald blutroth und später dunkelblau; wenn die so gefärbte Lösung dann mit Baryt- oder Bleisalz gefällt wird, so bildet sich, je nachdem die Flüssigkeit noch etwas sauer oder ganz neutral ist, ein dunkelvioletter oder blauer Niederschlag. Der so dargestellte Bleiniederschlag giebt nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff eine grüne Lösung, welche beim Verdünnen gelblich, beim Abdampfen wieder grünlich wird. Die Lösung absorbirt beim Stehen an der Luft Sauerstoff und wird blutroth; abgedampft hinterlässt sie dann einen rothen, dem Carthamin ähnlichen Rückstand, der mit Basen blaue Verbindungen giebt; bei der trockenen Destillation zersetzt er sich und es sublimirt eine gelbe Substanz neben einem weissen, Schwefel enthaltenden Ammoniaksalz. Diese Zersetzungsproducte des Aesculetins durch saures schwefligsaures Ammoniak sind noch nicht weiter untersucht (Rochleder). *Fe.*

Aesculin (Aesculinsäure, *Acidum aesculicum*, Berzelius). Ein indifferenter stickstofffreier Körper, der sich in der Rinde von *Aesculus hippocastanum* findet; er schliesst sich seinen Eigenschaften nach den Bitterstoffen an, und ist wie Phlorhizin u. a. eine gepaarte Ver-

---

[1]) Zwenger berechnet die Formel $7\,PbO \cdot C_{64}H_{15}O_{21}$; die von ihm erhaltenen Resultate zeigen, dass er genau dasselbe Salz wie Rochleder untersucht hat; für beide Analysen passt unter Berücksichtigung der leichten Zerlegbarkeit des Salzes die Formel $2\,PbO \cdot C_{18}H_{4}O_{6}$.

bindung eines Kohlenhydrats (Traubenzucker) mit einem eigenthümlichen Körper, dem Aesculetin.

Frischmann beobachtete zuerst, dass eine wässerige Abkochung von Rosskastanienrinde bei durchfallendem Licht gelb, bei reflectirtem Licht blau erscheine; Raab stellte den Stoff, der diese Erscheinung bewirkte, zuerst dar, und nannte ihn seiner Eigenschaften wegen Schillerstoff; später ward die Substanz wegen ihres Dichroismus Bicolorin, Polychrom oder Enallochrom genannt, endlich erhielt sie den Namen Aesculin; bis jetzt ist nicht mit Sicherheit nachgewiesen, dass dieser Körper sich noch in anderen Pflanzen finde, wenn auch die Abkochungen verschiedener anderer Pflanzensubstanzen das gleiche Schillern zeigen, so die Abkochungen der Eschenrinde, des Quassiaholzes, des rothen Sandelholzes, des Griessholzes (von *Quilandina Moringa*) u. a.

Canzoneri hatte früher aus den Früchten der Rosskastanie eine Substanz dargestellt, welche er für ein Alkaloid hielt, und daher Aesculin nannte; es zeigte sich später, dass er ein unreines Kalksalz untersucht hatte. Fremy[1]) hat dann auch aus den Früchten von *Aesculus hippocastanum* eine Substanz dargestellt, welche nach ihm identisch ist mit dem Saponin aus *Saponaria officinalis*; ob diese Substanz nun Aesculin sein soll, oder ob Aesculin überhaupt in den Früchten enthalten sei oder nicht, ist nicht weiter angegeben.

Das Aesculin ist näher zuerst 1835 [2]) von Tromsdorff d. J. untersucht, später genauer von Rochleder und Schwarz[3]), zuletzt von Zwenger[4]).

Die nach ihren Untersuchungen von den genannten Chemikern gegebenen Formeln stimmen unter sich nicht überein; Tromsdorff hatte die Formel $C_{16}H_9O_{10}$ angenommen, Rochleder und Schwarz stellten die Formel $C_{42}H_{24}O_{26}$ auf, und Zwenger gab die Zusammensetzung an zu $C_{76}H_{41}O_{47}$. Die ersten Chemiker hatten bei 100° C. getrocknete Substanz untersucht, Zwenger solche, welche vorsichtig geschmolzen war.

Gefunden ward bei diesen Untersuchungen:

	Tromsdorff.	Rochleder u. Schwarz.	Zwenger.
Kohlenstoff	51,70	51,90	51,98
Wasserstoff	4,96	5,21	4,63

Hiernach stimmt der Kohlenstoff in allen Analysen, nur der Wasserstoff ist von Zwenger geringer gefunden, wahrscheinlich weil beim Schmelzen doch schon eine wenn auch geringe Zersetzung eingetreten war, was nach Zwenger's Angaben selbst sehr leicht möglich ist. Wenn danach die Wasserstoffbestimmung von Tromsdorff und Rochleder und Schwarz zu Grunde gelegt wird, so stimmen[5]) mit den Resulta-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XV, S. 188. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIV, S. 189.

[3]) Bericht der Wien. Akadem. Bd. X, S. 70; Bd. XI, S. 334; Bd. XIII, S. 169. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 186; Bd. LXXXVIII, S. 356. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIX, S. 193; Bd. LX, S. 291; Bd. LXIV, S. 29. — Pharm. Centralbl. 1853, S. 305 u. S. 728; 1854, S. 722. — Jahresber. von Liebig u. Kopp 1853, S. 550.

[4]) Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. XC, S. 63. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 282. — Pharm. Centralbl. 1854, S. 489. — Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 631.

[5]) Tromsdorff berechnet 51,9 Kohlenstoff und 4,86 Wasserstoff; Rochleder und Schwarz 52,07 Kohlenstoff und 4,96 Wasserstoff.

ten dieser Analysen die beiden ersten oben angegebenen empirischen Formeln. Da nun bis jetzt keine constante Verbindung des Aesculins mit Metalloxyden hat dargestellt werden können, so lässt sich das Atomgewicht in dieser Weise nicht bestimmen; dagegen lässt das Aesculin sich spalten in Aesculetin und Zucker, und danach würde die Formel desselben ausgedrückt sein durch $C_{42}H_{24}O_{26}$, oder wenn man den Körper als eine gepaarte Zuckerverbindung bezeichnen will, ist seine Zusammensetzung $= C_{18}H_4O_6 + 2(C_{12}H_{10}O_{10})$. Uebereinstimmend mit dieser Formel ist die Quantität Zucker, welche sich bei der Zerlegung des Aesculins, nach Rochleder, bildet (s. Aesculetin S. 193); Zwenger giebt die Zusammensetzung des trockenen Aesculins $= C_{76}H_{41}O_{47}$ oder $C_{64}H_{27}O_{33} + C_{12}H_{12}O_{12} + 2HO$ an; Rochleder fand die bei der Zerlegung sich bildende Zuckermenge etwa dreimal so gross, als diese Formel voraussetzt.

Das lufttrockene Aesculin enthält noch Krystallwasser, welches bei 100°C. vollständig entweicht; nur Zwenger hat die krystallisirte Substanz untersucht und giebt seine Zusammensetzung zu $C_{76}H_{46}O_{52}$ an; bei Annahme der Formel von Rochleder wäre das krystallisirte Aesculin $= C_{42}H_{24}O_{26} + 2HO$.

Zu bemerken ist, dass das Aesculin sich von dem Phlorhizin ($C_{42}H_{24}O_{20}$) nur durch einen Mehrgehalt von 6 O unterscheidet.

Zur Darstellung des Aesculins kocht man, nach Minor, die zerkleinerte Rinde der Rosskastanie mit Wasser aus, die Flüssigkeit wird abgegossen und mit essigsaurem Bleioxyd gefällt; aus der von dem Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit entfernt man das überschüssig zugesetzte Blei mittelst Schwefelwasserstoff, und verdampft die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz. In einigen Tagen erstarrt der Syrup zu einem dicken Brei, der einige Male mit kaltem Wasser angerührt und ausgepresst wird.

Tromsdorff zieht die Rinde mit 8 Thln. heissem 80procentigen Weingeist aus, und behandelt den Rückstand nochmals mit 4 Thln. Alkohol. Von den abfiltrirten Tincturen wird der Alkohol so weit abdestillirt, dass der Rückstand noch $1^1/_2$ Thl. beträgt; beim ruhigen Stehen scheidet sich das Aesculin in einigen Wochen ab; die Krystalle werden mit eiskaltem Wasser abgewaschen und dann abgepresst.

Um das Aesculin ganz rein zu erhalten, kann es in einem kochenden Gemisch von 1 Thl. Aether und 5 Thln. Weingeist gelöst werden, aus welcher Lösung es beim Erkalten fast vollständig krystallisirt, oder der unreinere Krystallbrei wird nach dem Abpressen einige Mal aus ganz starkem Alkohol, und dann noch aus siedendem Wasser krystallisirt, und zuletzt mit Wasser abgewaschen.

Das Aesculin ist, wenn ganz rein, blendend weiss; es ist ein lockeres, der kohlensauren Magnesia ähnliches Pulver, wenn es sich aus der heissen wässerigen oder alkoholischen Lösung durch rasches Erkalten abscheidet. Lässt man die heissen Lösungen langsam abkühlen, so bilden sich körnige Zusammenhäufungen, welche bei starker Vergrösserung als kugelförmige Gruppirungen von feinen Krystallnadeln erscheinen. Das Aesculin ist geruchlos und schmeckt schwach bitter, seine Lösungen zeigen eine schwach saure Reaction.

Es löst sich sehr wenig in kaltem, dagegen in 12,6 Thln. siedenden Wassers; die heiss gesättigte Lösung gesteht beim Erkalten, da in dem Wasser von + 10° C. nur noch $^1/_{672}$ seines Gewichts an

Aesculin gelöst bleibt. Kochender Alkohol von 0,798 specif. Gewicht löst $^1/_{24}$ Aesculin, welches sich beim Erkalten auch wieder fast vollständig abscheidet. In Aether löst es sich in sehr geringer Menge; ein Gemenge von 1 Thl. Aether mit 4 Thln. starkem Alkohol löst in der Hitze $^1/_{17}$ seines Gewichts auf.

Das krystallisirte Aesculin verliert bei 100° C. nach längerem Trocknen vollständig alles Wasser (Rochleder und Schwarz), es ist sehr hygroskopisch und nimmt an der Luft bald $^1/_2$ bis $^3/_4$ Proc. seines Gewichts an Wasser wieder auf.

Bei 160° C. schmilzt es in sehr dünnen Schichten und beim vorsichtigen Erhitzen zu einer durchsichtigen farblosen Masse, welche nach dem Erkalten amorph erscheint. Uebergiest man diese durchsichtige Masse mit Wasser, so wandelt sie sich nach und nach wieder in unverändertes krystallisirtes Aesculin um. Ward das Aesculin dagegen bis über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, so zersetzt es sich, und ist dann nach dem Erkalten krystallinisch, weil sich jetzt schon Aesculetin gebildet hat. Wird es stärker bis zur zerstörenden Destillation in einer Retorte erhitzt, so sammeln sich im Hals derselben gelb gefärbte Krystalle von unreinem Aesculetin. An der Luft erhitzt, verbrennt das Aesculin unter Verbreitung des Geruchs nach verbranntem Zucker.

Die wässerige Lösung des reinen Aesculins ist bei durchfallendem Licht farblos, bei auffallendem Licht ist sie schwach blau gefärbt und schillernd; und diese Erscheinuug ist selbst noch bemerkbar, wenn 1 Aesculin in $1^1/_2$ Million Thle. Wasser gelöst ist; das Schillern wird auf Zusatz von kalkhaltendem Wasser, sowie überhaupt bei Gegenwart von Alkalien stärker; zugesetzte Säuren, selbst schwache, wie Essigsäure, heben diese Erscheinung auf; nach dem Uebersättigen mit Basen zeigt es sich sogleich wieder.

Das Aesculin verbindet sich nicht mit Säuren; es hat selbst schwach saure Eigenschaften, und verbindet sich mit Basen, bis jetzt sind aber keine Verbindungen der Art von constanter Zusammensetzung erhalten worden.

Die Alkalien und alkalischen Erden färben seine Lösung etwas gelb und bewirken ein stärkeres Schillern derselben, ohne sie zu trüben; die Färbung vermindert sich beim Erwärmen. Die Alkalien vermehren die Löslichkeit des Aesculins bedeutend, so dass eine heiss gesättigte wässerige Lösung desselben, welche ohne Zusatz von Alkali, beim Erkalten gestehen würde, nach dem Hinzufügen von Kali und Natron auch nach dem Erkalten klar bleibt. Beim Abdampfen der alkalischen Lösungen bleibt eine braungefärbte Masse zurück, welche in Wasser und Alkohol sich mit prächtigem Farbenspiel löst. Die Veränderung, welche das Aesculin hier durch Einwirkung des Alkalis erlitten hat, ist nicht näher untersucht.

Die Lösung des Aesculins wird nur durch basisch-essigsaures Bleioxyd gefällt, der Niederschlag ist ein blassgelbes Pulver, welches beim Auswaschen selbst mit kaltem Wasser zersetzt wird, und daher keine bestimmte Zusammensetzung zeigt.

Chlor macht die Lösung des Aesculins, indem das Schillern aufhört, gelb; bei Zusatz von Barytwasser oder Kalkwasser wird die Lösung noch dunkler gefärbt, das Schillern zeigt sich danach aber wieder.

Die merkwürdigste Zersetzung erleidet das Aesculin durch Einwirkung verdünnter Säuren, indem es sich dabei in gährungsfähigen Zucker

und Aesculetin spaltet; dieselbe Zersetzung erleidet es durch Einwirkung von Emulsin in der Wärme (s. Aesculetin). Concentrirte Säuren zerstören das Aesculin; bei der Einwirkung von starker Salzsäure oder ziemlich concentrirter Schwefelsäure bilden sich Krystalle von Aesculetin, neben einer grösseren Menge von humusartigen Substanzen, wie sie unter ähnlichen Umständen aus Zucker entstehen. *(H. K.) Fe.*

Aesculinsäure, Aesculussäure. Eine unter diesen Namen von Fremy [1]) beschriebene Substanz, deren Existenz noch zweifelhaft ist; Fremy giebt ihr die Formel $C_{52}H_{46}O_{24}$, und sie ist nach ihm, ein Zersetzungsproduct der von ihm aus der Frucht der Rosskastanie mit Alkohol ausgezogenen Substanz, welche er als Saponin beschreibt, durch Behandeln mit Säuren oder Alkalien. Er stellt diese Säure dar, indem er auf das Product, welches man durch Ausziehen der gepulverten wilden Kastanien mit Alkohol und Verdampfen des Auszugs gewinnt, Kali oder Kalk und Wasser längere Zeit einwirken lässt, die Masse zur Trockne bringt, mit Weingeist das leichtlösliche äsculinsaure Kali auszieht und dessen wässerige Lösung durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, wobei sich die Aesculinsäure, da sie fast unlöslich selbst in kochendem Wasser ist, als weisses in Alkohol sehr lösliches, in Aether unauflösliches, beim Schmelzen sich zersetzendes Pulver abscheidet. Die bei 100° C. getrocknete Säure soll bei ihrer Verbindung mit Bleioxyd kein Wasser verlieren. Die Kali-, Natron- und Ammoniaksalze sollen auf 1 Aeq. Basis 2 Aeq. Säure enthalten, in Wasser und verdünntem Weingeist leicht löslich sein, die Kalk-, Baryt-, Blei- und Kupfersalze in Wasser unlöslich, in Weingeist leicht löslich und daraus krystallisirbar sein.

Fremy hatte nach verschiedenen Eigenschaften geschlossen, aber ohne es genügend zu beweisen, dass Saponin aus der *Saponaria officinalis* identisch sei mit der Substanz der Rosskastanie, und nach ihm soll auch das eigentliche Saponin, nach der angegebenen Weise behandelt, eine Säure geben, welche mit dem aus dem sogenannten Saponin der Rosskastanie dargestellten Umwandlungsproduct identisch ist. Eine einzelne Analyse genügt nun wohl nicht, das zu beweisen; überdies ist die Formel unwahrscheinlich, da eine Säure mit 24 Aeq. Sauerstoff bis jetzt bei den gut untersuchten Körpern ohne Beispiel ist. Die Zerlegungsproducte des Saponins aus der Wurzel von *Saponaria officinalis* wie von *Gypsophila Struthium* sind in neuester Zeit von Rochleder und Schwarz, so wie von Bolley und von Overbeck untersucht, und bei diesem Körper haben sich wenigstens ganz andere Resultate ergeben, als Fremy sie angiebt (s. Saponin); danach ist die Untersuchung der Säure von Fremy nicht richtig, oder die Substanz der Rosskastanie ist nicht identisch mit Saponin, wie er angiebt; es bedürfte zuerst einer neuen Untersuchung der Substanz selbst, und dann ihres Umwandlungsproducts. *(H. K.) Fe.*

Aethal, Aethalalkohol syn. mit Cetyloxydhydrat (s. d. Art).

Aethalnatrium s. Cetyloxyd-Natron.

Aethalol nennt Berzelius den durch Einwirkung von was-

[1]) Annal. der Chemie und Pharm. Bd. XV, S. 188.

serfreier Phosphorsäure auf Aethalalkohol entstehenden Kohlenwasserstoff (s. Ceten).

Aethalon s. **Cetylon.**

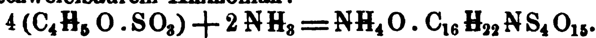
Aethalsäure syn. mit **Cetylsäure.**

Aethalyl nennt Berzelius das im Aethal und in den daraus abgeleiteten Verbindungen enthaltene Radical (s. Cetyl).

Aethamid, Aethamin, Aethammin syn. mit **Aethylamin.**

Aethaminschwefelsäure. Eine gepaarte, stickstoffhaltige Säure, entdeckt von Strecker[1]). Die Formel des Säurehydrats ist wahrscheinlich $HO . C_{16}H_{22}NS_4O_{15}$.

Leitet man trockenes Ammoniakgas zu neutralem schwefelsauren Aethyloxyd, so erhitzt sich die Flüssigkeit und nimmt viel Ammoniak auf; beim Erkalten erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse von äthaminschwefelsaurem Ammoniak:



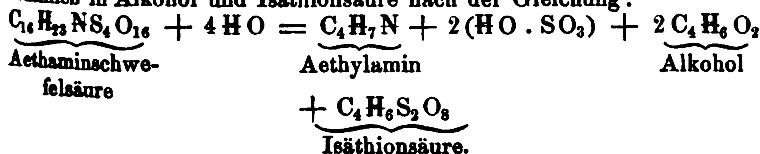
$$4\,(\underbrace{C_4H_5O . SO_3}_{\text{schwefels. Aethyloxyd}}) + 2\,NH_3 = \underbrace{NH_4O . C_{16}H_{22}NS_4O_{15}}_{\text{äthaminschwefels. Ammoniak}}.$$

Durch Auflösen in Alkohol und Verdunsten erhält man das Ammoniaksalz in grösseren Krystallblättern. Durch Kochen mit Bleioxydhydrat stellt man das Bleisalz dar, woraus man durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff die freie Säure in Lösung erhält. Sie lässt sich bei gelinder Wärme eindunsten, zerfällt aber beim Kochen unter Freiwerden von Schwefelsäure.

Das äthaminschwefelsaure Ammoniumoxyd, $NH_4O . C_{16}H_{22}NS_4O_{15}$, zerfliesst leicht an feuchter Luft, schmilzt schon unter 100° C. und verbrennt beim Erhitzen mit wenig leuchtender Flamme unter Entwickelung eines Geruchs nach Schwefeläthyl. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich, nicht in Aether. Die Lösung zeigt neutrale Reaction und einen faden Geschmack. Sie fällt nicht die Metalllösungen.

Durch Chlorbarium und Salpetersäure wird die Lösung des Salzes nicht getrübt; bei anhaltendem Kochen scheidet sich jedoch schwefelsaurer Baryt aus.

Erhitzt man das Ammoniaksalz in feuchtem Zustand auf 100° C., so wird es bald sauer und fällt hierauf Barytsalze. Auf Zusatz von Platinchlorid und Salzsäure fällt Platinsalmiak nieder, welcher die Hälfte des Stickstoffgehalts des Salzes enthält; verdampft man das Filtrat, welches überschüssiges Platinchlorid enthält, so scheiden sich nach und nach golddähnlich glänzende Blättchen von Aethylamin-Platinchlorid aus. Die Lösung enthält hierauf freie Schwefelsäure und vermuthlich auch Isäthionsäure. Die freie Aethaminschwefelsäure zerfällt also beim Kochen mit Säuren in Aethylamin, freie Schwefelsäure, und vermuthlich in Alkohol und Isäthionsäure nach der Gleichung:



$$\underbrace{C_{16}H_{23}NS_4O_{16}}_{\text{Aethaminschwefelsäure}} + 4\,HO = \underbrace{C_4H_7N}_{\text{Aethylamin}} + 2\,(HO . SO_3) + \underbrace{2\,C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}} + \underbrace{C_4H_6S_2O_8}_{\text{Isäthionsäure}}.$$

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXV, S. 46.

Der äthaminschwefelsaure Baryt wird durch Kochen der Lösung des Ammoniaksalzes mit kohlensaurem Baryt erhalten und krystallisirt nur schwierig beim Eindampfen.

Das Bleisalz erhält man durch Kochen des Ammoniaksalzes mit Bleioxyd in Lösung, worauf man durch Einleiten von Kohlensäure das überschüssig gelöste Bleioxyd niederschlägt. Es krystallisirt in Nadeln, die in Wasser und Spiritus leicht löslich sind, wenig in absolutem Alkohol.

Beim Kochen der Salze mit ätzenden Alkalien oder Erdalkalien entweicht Aethylamin. *A. S.*

Aethen oder **Vine** nennt L. Gmelin das ölbildende Gas, Vinylwasserstoff.

Aether [1]) (Schwefeläther, *Aether sulphuricus*, *Vitriolnaphta*, *Vineaether*, *Aethyloxyd*, *Éther*, *Oxyde d'Éthyle*).

Formel: C_4H_5O oder $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2$.

Der Aether unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung von dem Alkohol $C_4H_6O_2$ durch 1 Aeq. Wasser, welches er weniger enthält. Er entsteht aus Alkohol durch die Einwirkung sehr verschiedenartiger Agentien, besonders beim Erhitzen mit solchen Stoffen, welche durch grosse Anziehung zum Wasser ausgezeichnet sind. So entsteht Aether beim Erwärmen von Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Fluorbor, Fluorsilicium, Chlorzink, Chloreisen, Chlorantimon, Chlorzinn; Jodquecksilber (in letzterem Falle beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 240° C., wobei das Jodquecksilber keine Veränderung erleidet). Den meisten Aufschluss über die Constitution des Aethers gewährt aber die Bildung desselben aus Jodäthyl oder Bromäthyl und Aethyloxyd-Kali (wozu man eine alkoholische Lösung von Kalihydrat anwenden kann). Man hat nämlich:



$$\underbrace{C_4H_5I}_{\text{Jodäthyl}} + \underbrace{C_4H_5O.KO}_{\text{Aethyloxydkali}} = \underbrace{2\,C_4H_5O}_{\text{Aether}} + KI.$$

Es liesse sich annehmen, dass das Jodäthyl hierbei mit dem Kali einfach sich in Aethyloxyd und Jodkalium umsetze: $C_4H_5I + KO = C_4H_5O + KI$. Genaue Versuche von Berthelot zeigten aber, dass 1 Aeq. Kali in alkoholischer Lösung 2 Aeq. Aethyloxyd $2(C_4H_5O)$ bildet, so dass also wirklich auch das Aethyloxyd der alkoholischen Lösung an der Zersetzung Theil nimmt.

Zur Darstellung des Aethers wendet man gewöhnlich eine Mischung von Alkohol mit Schwefelsäure an. Schon Valerius Cordus stellte 1540 auf diese Weise den Aether dar.

Eine Mischung von 5 Gew.-Thln. 90procentigem Weingeist und 9 Gew.-Thln. concentrirter Schwefelsäure wird in einer Retorte erhitzt und die entweichenden Dämpfe durch gute Abkühlung verdichtet. Die

---

[1]) Literatur. Dumas u. Boullay, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXXVI, p. 294. — Hennel, ebendas. T. XLII, p. 77. — Liebig, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. IX, S. 1; Bd. XXIII, S. 39; Bd. XXX, S. 138. — Magnus, Poggend. Annal. Bd. XXVII, S. 367. — Rose, ebendas. Bd. XLVIII, S. 168. — Williamson, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVII, S. 37 u. Bd. LXXXI, S. 73. — Graham, ebendas. Bd. LXXV, S. 108. — Regnault, Annal. de Chim. et de Phys. [2.] T. LXXI, p. 392. — Malaguti, ebendas. [3.] T. XVI, p. 5.

Retorte steht in einem Sandbade und darf höchstens zur Hälfte mit der Flüssigkeit gefüllt sein; am zweckmässigsten verbindet man den Hals der Retorte mit einem durch kaltes Wasser abgekühlten Kühlrohr, und zwar so, dass die Retorte und das zur Ansammlung des Destillats bestimmte Gefäss sich in verschiedenen Abtheilungen des Laboratoriums befinden, indem das Kühlrohr durch die Zwischenwand geht. Die Mischung beginnt gegen 140° C. zu sieden und man erhält unausgesetzt das Kochen, bis der Rückstand sich zu schwärzen anfängt und schweflige Säure auftritt. Man lässt hierauf erkalten, setzt zu dem Rückstande $^3/_4$ oder die Hälfte des früher angewandten Weingeistes und destillirt aufs Neue. Da nämlich die Schwefelsäure keine Zersetzung erleidet, so kann man sie wiederholt zur Erzeugung neuer Quantitäten von Aether anwenden. Am zweckmässigsten verfährt man, nach Boullay's Vorschlag, indem man in demselben Verhältniss Weingeist tropfenweise in die Mischung fliessen lässt, als Aether übergeht. In den Tubulus der Retorte passt man mittelst eines Korkes eine, in eine feine Spitze ausgezogene gebogene Glasröhre ein, deren anderer horizontaler Schenkel mit einem Behälter in Verbindung steht, worin sich Weingeist befindet. Die Röhre muss mit einem Hahn versehen sein, um den Zufluss regeln zu können.

Bei der Aetherdarstellung in grösserem Maassstabe bedarf es besonderer Vorsicht. In ein mit kaltem Wasser oder Schnee abgekühltes Gefäss von Kupfer oder Gusseisen bringt man 5 Thle. Weingeist (von 0,835 specif. Gewicht) und setzt 9 Thle. concentrirte Schwefelsäure zu, die man zweckmässig am Rande des Gefässes hinunterlaufen lässt, so dass sie sich als schwere Schicht unter dem Weingeist ablagert. Durch Umrühren mit einem hölzernen Spatel mischt man hierauf beide Flüssigkeiten sorgfältig, wobei die Erhitzung nicht so bedeutend wird, dass man Gefahr laufen könnte. Das Gemisch wird in die tubulirte Retorte gebracht und langsam zum Sieden erhitzt; sobald ein kleiner Theil Aether überdestillirt ist, öffnet man den Hahn des Weingeistbehälters theilweise und lässt fortwährend soviel Weingeist zufliessen, dass die Flüssigkeitsmenge in der Retorte ziemlich unverändert bleibt. Man lässt etwa noch 6mal soviel Weingeist zufliessen, als ursprünglich zum Mischen angewandt wurde, so dass im Ganzen auf 9 Thle. Schwefelsäure 35 Thle. Weingeist verbraucht wurden. Durch den Wassergehalt des Weingeistes ist die Schwefelsäure hierauf so verdünnt worden, dass sie nicht länger mit Vortheil zur Aetherbildung angewendet werden kann. Um den noch unzersetzt in der Retorte enthaltenen Weingeist zu gewinnen, setzt man Wasser zu und destillirt.

Der rohe Aether enthält als Verunreinigung Wasser, Weingeist, Essigsäure, schweflige Säure, Weinöl; er wird mit seinem gleichen Volumen Kalkmilch versetzt, wiederholt damit geschüttelt und längere Zeit damit stehen gelassen, worauf man ihn rectificirt. Man erhält hierbei $^1/_2$ des rohen Aethers an reinem Aether von 0,720 bis 0,725 specif. Gewicht; später geht weingeisthaltiger Aether, sodann weinölhaltiger Weingeist, zuletzt Wasser über.

Der rectificirte Aether ist noch nicht rein; er enthält stets Wasser und Weingeist, so dass sein specif. Gewicht zwischen 0,72 bis 0,73 schwankt. In diesem Zustande ist er zu den meisten Anwendungen brauchbar, nur darf er keine schweflige Säure enthalten, daher Lackmus-

papier nicht röthen; auch darf er beim Verdunsten keinen Rückstand hin terlassen. Nach der angegebenen Methode erhält man von 100 Thln Weingeist, welche 85 Gewichtstheile absoluten Alkohol enthalten (nacl Abrechnung der aus dem Retortinhalt wieder gewonnenen Weingeisl menge), 59 bis 60 Gewichtstheile Aether von 0,725 specif. Gewicht ode 70 Proc. von dem Alkoholgehalt. Wenn aller Alkohol in Aether ver wandelt würde, sollte man 80 Proc. reinen Aether erhalten.

Der hierdurch erhaltene gewöhnliche Aether wird völlig vo Wasser und Weingeist befreit, und heisst hiernach absoluter Aethe Man stellt ihn entweder mit groben Stücken geschmolzenen Chlor calciums zusammen, welches Wasser und Alkohol aufnimmt und als ein schwere Schicht vom Aether sich sondert; oder man schüttelt diese wiederholt mit 2 Thln. Wasser, nimmt die Aetherschicht oben ab, stell sie längere Zeit mit Aetzkalk oder Chlorcalcium zusammen und rectifi cirt sie.

Der reine Aether ist eine wasserhelle, sehr bewegliche Flüssigkeit, die das Licht stark bricht. Sein specif. Gewicht ist 0,736 bei 0°C.; 0,729 bei 7°C. (Kopp) und 0,712 bei 25°C. (Gay-Lussac). Er siedet bei 34°C. (bei 0,745 Met. Barometerstand, Dumas und Boullay), bei 35,6° C. (bei 0,76 Met. Barometerstand) nach Gay-Lussac. Das specif. Gewicht des Dampfes ist 2,586 (Gay-Lussac).

Spannkraft des Aetherdampfes nach Regnault.

Temperatur.	Millim.	Temperatur.	Millim.	Temperatur.	Millim.
— 20°C.	69,2	30°C.	637,0	80°C.	2947,2
— 10	113,2	40	913,6	90	3899,0
0	182,3	50	1268,0	100	4920,4
+ 10	286,5	60	1730,3	110	6249,0
+ 20	434,8	70	2309,5	116	7076,2

Er riecht durchdringend, ätherisch und schmeckt stark und kühlend. Gewöhnlicher Aether soll, nach Fourcroy und Vauquelin, bei — 31°C. in breiten glänzenden Blättern krystallisiren, und bei — 44°C. eine feste, weisse Masse darstellen (eine Verbindung mit Wasser?). Der reine Aether gefriert nicht bei — 50°C. (Thénard), selbst nicht bei — 99°C. (Mitchel).

Der Aether ist leicht flüchtig und zugleich verbrennlich, so dass man stets mit der grössten Vorsicht ihn behandeln muss. Angezündet verbrennt er mit leuchtender, bei zu geringem Luftzutritt russender Flamme. Sein Dampf mit Luft gemengt, explodirt mit grosser Heftigkeit, wenn er entzündet wird. Es sind schon viele Unglücksfälle dadurch vorgekommen, dass Aetherflaschen zersprangen und der Dampf, mit Luft gemengt, entzündet wurde.

Wasser löst $^1/_{10}$ Aether auf; umgekehrt nehmen 36 Thle. Aether 1 Thl. Wasser auf.

In lufthaltigen Gefässen aufbewahrt, nimmt er langsam Sauerstoff auf, und reagirt hierauf sauer. Bei gewöhnlicher Temperatur löst er $1^1/_2$ Proc. Schwefel, bei der Siedhitze etwas mehr; die farblose Auflösung riecht und schmeckt nach Schwefelwasserstoff. Auch Phosphor wird von Aether in geringer Menge aufgenommen ($^1/_{80}$ etwa). Die Lösung riecht nach Phosphor, entzündet sich leicht und scheidet bei Zusatz von Alkohol Phosphor ab, noch mehr aber, wenn man ausserdem noch Wasser zufügt. Bei längerem Stehen, auch in verschlossenen Flaschen, bilden sich verschiedene, phosphorhaltige saure Producte.

Der Aether löst Brom und Jod, zu braunen Flüssigkeiten, die allmälig unter Bildung von Wasserstoffsäuren entfärbt werden. Setzt man zu concentrirter Schwefelsäure allmälig Aether, so mischt er sich damit leicht und unter Erwärmung; man kann hierbei 2 Thle. Aether und selbst noch mehr mit 1 Thl. Schwefelsäure vermischen. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich der grösste Theil des Aethers unverändert ab. Beim Erhitzen der Lösung für sich siedet sie, je nach der Menge des aufgelösten Aethers, bei 130° bis 140° C., entwickelt Geruch nach Weinöl, schweflige Säure und ölbildendes Gas, wobei sich der Rückstand schwärzt und gepaarte Schwefelsäuren bilden. Erwärmt man nicht über 120° C., so scheidet sich auf Wasserzusatz kein Aether ab, und die wässerige Lösung enthält Aetherschwefelsäure (Weinschwefelsäure). Hat man aber stärker erhitzt, bis Schwärzung eintrat, so findet man im Rückstand Isäthionsäure (Magnus) oder Aethionsäure (Regnault).

Unter den in Aether löslichen unorganischen Stoffen führen wir ferner an: Ammoniak, Arsenikfluorür, Chromsäure, Eisenchlorid; Goldchlorid, Jodchlorür, Kobaltchlorür, Kupferchlorid, Quecksilberchlorid, -Bromid und -Jodid, Siliciumchlorid und Siliciumfluorid, Uranoxychlorid und salpetersaures Uranoxyd, Zinnchlorid.

Sehr viele organische Stoffe lösen sich in Aether; er lässt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol mischen; aus einer Mischung von gleichen Theilen beider oder von 1 Thl. Aether und 3 Thln. Alkohol wird durch Zusatz eines gleichen Volumens Wasser ein Theil des Aethers wieder abgeschieden; bei 4 Thln. Alkokol aber erfolgt durch Zusatz von Wasser keine Abscheidung mehr. Die Mischung von 1 Thl. Aether (von 0,72 specif. Gewicht) und 3 Thln. Weingeist (von 0,83 specif. Gewicht) ist als Aetherweingeist oder Hoffmann's Liquor officinell (*Spiritus sulphurico-aethereus*, *Liquor anodinus mineralis Hofmanni*). Das specif. Gewicht der Mischung beträgt 0,81.

Auch Holzgeist, Chloroform, Aceton und viele andere Flüssigkeiten lassen sich in jedem Verhältniss mit Aether mischen; besonders ausgezeichnet ist das Lösungsvermögen des Aethers für viele in Wasser unlösliche Stoffe, wie ätherische Oele, Fette und fette Säuren, Farbstoffe, Harze, Alkaloïde, alle zusammengesetzten Aetherarten, die Verbindungen des Kohlenstoffes mit Schwefel, Chlor, Brom, Jod. Von Cyan absorbirt er 5 Vol., von ölbildendem Gas 1 Volumen.

Der Aether bildet mit Zinnchlorid eine krystallinische Verbindung: $2 C_4 H_5 O . Sn Cl_2$; es sind glänzende, rhombische Tafeln, die bei 80° C. unzersetzt verdampfen, durch Wasser aber zersetzt werden; in Aether sind sie leicht löslich.

Der Aether vereinigt sich mit vielen Säuren direct zu neutralen Verbindungen, den sogenannten zusammengesetzten Aetherarten. Mit einigen Säuren geschieht dies leicht und schon bei gewöhnlicher Temperatur; wasserfreie Schwefelsäure wird von Aether unter starker Erhitzung absorbirt; es bildet sich eine neutrale Verbindung, welche schwefelsaures Aethyloxyd genannt wird. Auch salpetrige Säure vereinigt sich leicht mit Aether zu salpetrigsaurem Aethyloxyd. Mit anderen Säuren verbindet sich der Aether erst bei höherer Temperatur. Erhitzt man z. B. Aether in zugeschmolzenen Röhren mit Säurehydraten auf 360° bis 400° C., so entstehen Verbindungen, welche mit denen identisch sind, die aus Säuren und Alkohol erhalten werden;

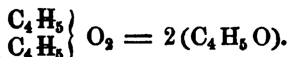
Berthelot hat dies für Buttersäure, Benzoësäure und Margarinsäur nachgewiesen; aber es gelingt niemals, die ganze Menge des Aethe mit der Säure zu vereinigen, selbst wenn letztere im Ueberschuss vo handen war, so wenig wie bei überschüssigem Aether alle Säure i Verbindung trat.

In Betreff der theoretischen Constitution des Aethers sind die A sichten der Chemiker getheilt:

Man kann hauptsächlich drei verschiedene Theorien aufstellen:

1) Der Aether ist eine Verbindung von ölbildendem Gas mit Wa ser: $C_4H_5O = C_4H_4 + HO$ (Dumas).
2) Der Aether ist das Oxyd des Radicals Aethyl C_4H_5, also C_4H $+ O$ (Berzelius, Liebig).
3) Der Aether ist die Aethylverbindung des Alkohols, oder er ent hält 2 Aeq. Aethyl in Verbindung mit 2 Aeq. Sauerstoff (Wil liamson, Gerhardt).

Die beiden letzten Theorien kommen wesentlich darin überein dass beide den Aether als aus Aethyl und Sauerstoff zusammengesetz betrachten, unterscheiden sich aber darin von einander, dass nach letzterer Theorie der Aether das doppelte Aequivalent besitzt als nach der ersten:



$$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2 = 2(C_4H_5O).$$

Die erst angeführte Ansicht ist jetzt beinahe ganz aufgegeben, und die Gründe, welche diese Theorie gegen die Aethyltheorie zurückstehen lassen, können nur bei übersichtlicher Vergleichung der aus dem Alkohol abzuleitenden Verbindungen entwickelt werden. Wir verweisen daher auf den Artikel Alkohol.

In Betreff der beiden anderen Theorien, welche gemeinsam das Radical Aethyl im Aether voraussetzen, wäre Folgendes anzuführen.

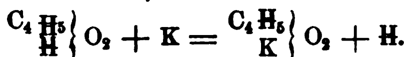
Wenn man den Aether als das Aethyloxyd in freiem Zustande ansieht, welches in seinen Verbindungen mit Säuren die zusammengesetzten Aetherarten bildet, also neutrale, salzartige Verbindungen, aus welchen nur durch Einwirkung der stärksten Basen das Aethyloxyd (und zwar stets in Verbindung mit Wasser als Alkohol) abgeschieden werden kann, so stimmen die Eigenschaften desselben wenig mit der Vorstellung überein, welche man sich von einem Stoff machen muss, welcher die stärksten Säuren völlig neutralisirt und so fest von denselben gebunden gehalten wird. Schon Berzelius, Mitscherlich u. A. haben daher angenommen, dass der Aether nur eine isomere Modification von dem in den Aetherarten gebunden gehaltenen Aethyloxyd sei; das wahre basische Aethyloxyd wäre hiernach noch unbekannt. Die Anhänger der Theorie, nach welcher der Aether identisch mit Aethyloxyd ist, berufen sich dagegen auf das Vermögen desselben, sich mit vielen Säuren direct zu verbinden, und stützen sich ferner darauf, dass die Verbindungen des Aethyloxyds mit Säuren, obwohl den Salzen nahestehend, doch so viele Unterschiede von den unorganischen Salzen zeigen (dass z. B. die stärkere Säure nicht die schwächere aus ihrer Verbindung mit Aethyloxyd verdränge), dass man nicht erwarten dürfe, in jeder Beziehung das Aethyloxyd mit den Basen vergleichen zu können, und dass die innige Verbindung der Säuren mit dem Aethyloxyd vermuthlich noch auf etwas Anderem beruhe, als auf dem Gegensatz ihrer elektrochemischen Eigenschaften.

Als Gründe für die Annahme, dass der Aether 2 Aeq. Aethyl in Verbindung mit 2 Aeq. Sauerstoff enthalte, dass also das Aequivalent des Aethers zu verdoppeln und $C_8H_{10}O_2 = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2$ zu schreiben sei, wenn man dem Alkohol die Formel $C_4H_6O_2 = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ beilege, werden angeführt:

Die Mehrzahl der flüchtigen Verbindungen, mit wenigen Ausnahmen, bildet im Dampfzustande 4 Vol., oder 1 Aeq. derselben nimmt in Dampfform einen vier Mal so grossen Raum ein als 1 Aeq. Sauerstoff. Das durch die Formel C_4H_5O ausgedrückte Aequivalent bildet nur 2 Vol. Dampf; dieselbe muss daher verdoppelt werden, so dass 4 Vol. entstehen.

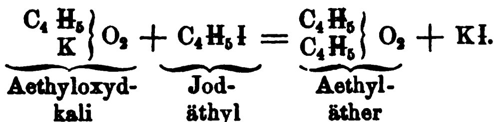
Wenn in einer Verbindung 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Aethyl ersetzt wird, so sinkt der Siedepunkt der ersten Verbindung um etwa 44°C. Dies ist für die neutralen Aetherarten hinlänglich dargethan; dieselbe Differenz zeigt sich aber auch für die Siedepunkte von Alkohol (78,5° C.) und Aether (34 bis 35° C.). Es ist hiernach wahrscheinlich, dass Alkohol und Aether in demselben Verhältniss zu einander stehen, wie ein Säurehydrat zur Aethyloxydverbindung der Säure, oder dass, wenn man das eine Aequivalent Wasserstoff des Alkohols durch Aethyl vertritt, Aether entsteht.

Dies ergiebt sich denn auch aus der Bildungsweise des Aethers, welche Williamson entdeckt hat; behandelt man Alkohol mit Kalium, so entweicht Wasserstoff, und Kalium tritt an dessen Stelle:



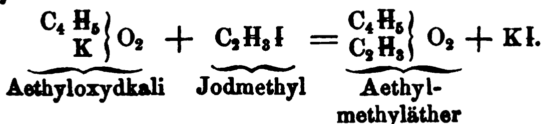
$$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 + K = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ K \end{matrix}\right\} O_2 + H.$$

Das Aethyloxyd-Kali giebt, mit Jodäthyl erwärmt, Aether und Jodkalium:



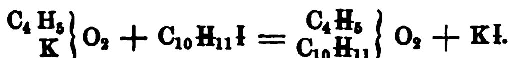
$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ K \end{matrix}\right\} O_2}_{\text{Aethyloxyd-kali}} + \underbrace{C_4H_5I}_{\text{Jod-äthyl}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2}_{\text{Aethyl-äther}} + KI.$$

Man kann nun zwar annehmen, dass hierbei 2 Aeq. Aethyloxyd entstehen, dass man also $2(C_4H_5O)$ statt $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2$ erhalte. Wendet man aber Jodmethyl statt Jodäthyl hierbei an, so erhält man den Aethylmethyläther und nicht etwa 1 Aeq. Aethyloxyd und 1 Aeq. Methyloxyd. Man hat:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ K \end{matrix}\right\} O_2}_{\text{Aethyloxydkali}} + \underbrace{C_2H_3I}_{\text{Jodmethyl}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} O_2}_{\text{Aethyl-methyläther}} + KI.$$

In ähnlicher Weise erhält man aus Aethyloxyd-Kali und Jodamyl den Aethylamyläther:



$$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ K \end{matrix}\right\} O_2 + C_{10}H_{11}I = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} O_2 + KI.$$

Da man bei diesen Reactionen stets 1 Aeq. Wasserstoff des Alkohols durch 1 Aeq. Alkoholradical ersetzt erhält, so muss man conse-

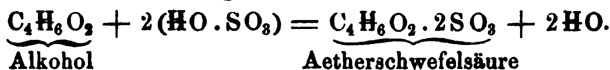
quenter Weise auch für den Aethyläther dasselbe annehmen, dass derselbe also 2 Aeq. Aethyl enthalte.

Je nach der Theorie über die Zusammensetzung des Aethers erklärt sich die Bildung desselben aus Alkohol durch die Einwirkung von Schwefelsäure in verschiedener Weise; am einfachsten jedoch ist die Erklärung auch für diese Entstehung, wenn man in dem Aether 2 Aeq Aethyl annimmt.

Theorie der Aetherbildung.

Es wurde angeführt, dass bei der Darstellung des Aethers aus einer Mischung von Schwefelsäure und Weingeist das Destillat, ausser Aether, stets Wasser und etwas Alkohol enthalte. Nach Mitscherlich destilliren hierbei auf 80 Thle. Aether 20,9 Thle. Wasser über, also etwa eben so viel Wasser, als bei der Zersetzung des Alkohols in Aether und Wasser frei wird ($2\,C_4H_6O_2 = 2\,C_4H_5O + 2\,HO$). Es ist also klar, dass die Schwefelsäure nicht dadurch den Alkohol in Aether verwandelt, weil sie ihm wegen grosser Verwandtschaft zu Wasser dasselbe entzieht, da ja sonst dieses Wasser von der Schwefelsäure gebunden gehalten werden müsste. Berzelius und Mitscherlich verzichten auf eine Erklärung des Vorgangs und geben ihn als eine Contactwirkung der Schwefelsäure an, das heisst, sie schreiben der Schwefelsäure die Kraft zu, den Alkohol in Aether und Wasser zu zerlegen. Dies ist aber nur die Thatsache, welche man beobachtet und deren Erklärung gerade gesucht wird. Es zeigt sich ferner, dass die Schwefelsäure sich mit dem Alkohol verbindet und dass diese Verbindung später zersetzt wird, so dass also die Zersetzung nicht zu den sogenannten katalytischen Erscheinungen gerechnet werden kann.

Mischt man nämlich concentrirte Schwefelsäure mit Weingeist, so entsteht stets Aethyloxyd-Schwefelsäure, $C_4H_6O_2 \,.\, 2\,SO_3$. Die Menge dieser Säure ist abhängig von der Menge der Schwefelsäure, dem Alkoholgehalt des Weingeistes, der Temperatur und der Zeit der Berührung. Niemals kann jedoch die ganze Menge der Schwefelsäure in Aethyloxyd-Schwefelsäure übergehen, weil bei ihrer Bildung Wasser frei wird, welches sich mit einer anderen Menge Schwefelsäurehydrat verbindet, dasselbe verdünnt und hierdurch zur Bildung von Aethyloxyd-Schwefelsäure unfähig macht:



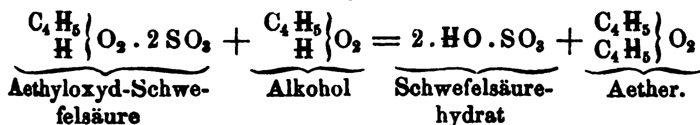
$$\underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}} + 2\,(HO\,.\,SO_3) = \underbrace{C_4H_6O_2\,.\,2\,SO_3}_{\text{Aetherschwefelsäure}} + 2\,HO.$$

Die Entstehung dieser Säure geht der Aetherbildung stets voraus. Nach der Ansicht, welche Liebig aufgestellt, wird diese zuerst gebildete Aethyloxyd-Schwefelsäure, wenn sie für sich auf 125° bis 140°C. erhitzt wird, in Aether, Schwefelsäurehydrat und wasserfreie Schwefelsäure zerlegt, welche letztere sich mit anderem in der Aethermischung vorhandenen Wasser vereinigt und damit wieder Schwefelsäurehydrat bildet. Der Aether verdampft, sobald er frei geworden ist; in dem Aetherdampf verdunsten aber zugleich Wasser und Weingeist, welche so mit überdestilliren. Kommt das auf diese Art erzeugte Schwefelsäurehydrat mit einer neuen Menge von Weingeist zusammen, so wird es abgekühlt, vereinigt sich wieder damit zu Aethyloxyd-Schwefelsäure, welche bei ihrer Erhitzung auf 140°C. abermals dieselbe Zersetzung erleidet.

Gegen diese Theorie ist in neuerer Zeit eingewendet worden, dass die Aethyloxyd-Schwefelsäure, wenn man sie aus ihren Salzen abscheide und für sich in verdünnter Lösung erhitze, keinen Aether, sondern Alkohol liefere. Auch in zugeschmolzenen Röhren mit Wasser auf 140°C. oder höher erhitzt, erhält man aus der Aethyloxyd-Schwefelsäure keinen Aether. Wohl aber erhält man eine reichliche Menge von Aether, wenn man Aethyloxyd-Schwefelsäure mit Alkohol gemischt in zugeschmolzenen Röhren auf 140°C. erhitzt (Graham).

Die Erklärung, welche Williamson aus seinen Versuchen von dem Vorgange der Aetherbildung gegeben hat, ist wesentlich folgende:

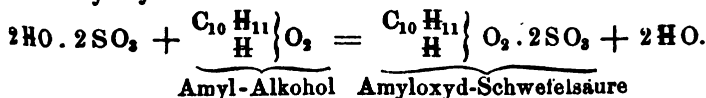
Bei dem Mischen von Schwefelsäurehydrat mit Weingeist entsteht Aethyloxyd-Schwefelsäure und Wasser, welches einen anderen Theil Schwefelsäurehydrat verdünnt. Ein Theil des Weingeistes ist in der Aethermischung unverbunden. Erhitzt man die Mischung auf 125° bis 140° C., so wirken Aethyloxyd-Schwefelsäure und Alkohol in der Weise zersetzend auf einander, dass Aether und Schwefelsäurehydrat entstehen:


$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2.2SO_3}_{\text{Aethyloxyd-Schwefelsäure}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{2.HO.SO_3}_{\text{Schwefelsäurehydrat}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Aether.}}$$

Die verdünnte Schwefelsäure giebt bei dieser Temperatur Wasser ab, welches mit dem Aether überdestillirt. Lässt man in die kochende Aethermischung Weingeist fliessen, so erniedrigt er an der Berührungsstelle die Temperatur so weit, dass die Schwefelsäure sich mit einem Theil des Alkohols zu Aethyloxyd-Schwefelsäure vereinigt, welche wieder mit einem anderen Theil des Alkohols in Aether und Schwefelsäurehydrat zerfällt. In dieser Weise geht, unter der Voraussetzung, dass eben so viel Wasser überdestillirt als bei der Bildung der Aethyloxyd-Schwefelsäure frei wird, der Process der Aetherbildung ununterbrochen fort, und dieselbe Quantität Schwefelsäure kann unbegränzte Mengen von Alkohol in Aether verwandeln. Da man jedoch in der Praxis wasserhaltigen Weingeist anwendet, und hierbei die Schwefelsäure in der Retorte allmälig verdünnter wird, so erneuert man nach Verlauf einiger Zeit die Schwefelsäure.

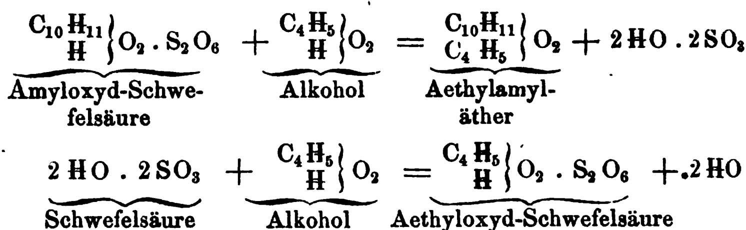
Als eine Stütze seiner Theorie führt Williamson folgende Beobachtungen an:

Mischt man Amyl-Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure, so entsteht Amyloxyd-Schwefelsäure:


$$2HO.2SO_3 + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Amyl-Alkohol}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O_2.2SO_3}_{\text{Amyloxyd-Schwefelsäure}} + 2HO.$$

Behandelt man die hierbei erhaltene Amyloxyd-Schwefelsäure mit Alkohol in der nämlichen Weise wie die Aethermischung bei der continuirlichen Aetherbereitung, das heisst, lässt man einen langsamen Strom von Weingeist zutreten, so destillirt Aethylamyläther über und nach einiger Zeit enthält die Retorte keine Amyloxyd-Schwefelsäure mehr, sondern Aethyloxyd-Schwefelsäure, und es destillirt nun gewöhnlicher Aether über.

Man hat nämlich:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O_2 . S_2O_6}_{\text{Amyloxyd-Schwefelsäure}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Aethylamyläther}} + 2HO . 2SO_3$$

$$\underbrace{2HO . 2SO_3}_{\text{Schwefelsäure}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2 . S_2O_6}_{\text{Aethyloxyd-Schwefelsäure}} + 2HO$$

In Betreff der Bildung des Aethers durch die Einwirkung der Chloride und Fluoride ist zu bemerken, dass sie nicht continuirlich sein kann und offenbar in Folge von Zersetzungen stattfindet, welche die anfangs mit den Chloriden gebildeten Verbindungen des Alkohols erleiden.

Verwandlungen des Aethers.

1) Selbst beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen erleidet der Aether eine auffallende Veränderung, welche sich besonders durch Verschiedenheit in der Spannkraft seiner Dämpfe bemerklich macht (Regnault).

2) Durch Erhitzen. Leitet man Aetherdampf durch eine zum Glühen erhitzte Röhre, so zerfällt er und liefert ein Gasgemenge, welches ölbildendes Gas, Sumpfgas und Wasserstoffgas enthält, ferner Aldehyd, Wasser, brenzliches Oel und einen krystallinischen dem Naphtalin ähnlichen Stoff. In der Weissglühhitze scheidet sich auch Kohle ab.

3) Durch Sauerstoff. Wenn mit Luft gemengter Aetherdampf mit Platinschwarz, schwach erwärmtem Platinschwamm oder überhaupt mit nicht völlig zum Glühen erhitzten Stoffen in Berührung kommt, so erleidet er eine unvollkommene Verbrennung und es entstehen hierbei Oxydationsproducte, wie Aldehyd, Essigsäure, Ameisensäure, Kohlensäure, Wasser, sowie ein noch nicht isolirter Stoff, welcher sich durch seinen heftig angreifenden Geruch und seine zu Thränen reizende Wirkung auf die Augen bemerklich macht (Lampensäure von Davy s. unten). Man kann die flüssigen hierbei entstehenden Producte aufsammeln, indem man eine Lampe mit Aether füllt, und einen Asbestdocht anwendet, den man vorher auf die Art zubereitet, dass das obere Ende des Dochtes mit einem Brei von Platinsalmiak und Weingeist getränkt und vor dem Löthrohr ausgeglüht wird. Entzündet man den Aether am Docht, und bläst die Flamme wieder aus, so wird der Platinschwamm im Aetherdampf glühend und unterhält die langsame Verbrennung des Aethers. Es erhebt sich ein stechend riechender Dampf, den man in einem von aussen abgekühlten Helm verdichten und in Tropfen aufsammeln kann (Böttger's Glühlampe).

Faraday leitete mit Luft gemengten Aetherdampf durch eine mit Platinblech oder Platindraht gefüllte erhitzte Glasröhre. Auch kann man Aether auf eine zwischen 150° bis 260° C. erhitzte Porcellan- oder Metallschale, einen Ziegelstein oder andere Körper tropfen lassen und beobachtet hierbei im Dunkeln einen bläulichen Schein, ähnlich einer Flamme, und den stechenden Geruch wie bei der Glühlampe ohne Flamme.

Die durch Condensation hierbei erhaltene Flüssigkeit, welche man

früher Lampensäure nannte und die von Davy zuerst bemerkt, später auch von Faraday und Daniell untersucht ward, reducirt Gold-, Silber-, Quecksilber- und selbst Kupfersalze, wird durch concentrirte Schwefelsäure gebräunt und giebt, mit Alkalien neutralisirt, bräunlich gefärbte Salze, welche den essigsauren Salzen im Allgemeinen gleichen, aber schwieriger krystallisiren. Ihre Auflösungen zeigen noch die reducirenden Wirkungen der Säure. Liebig nimmt an, dass die sogenannte Lampensäure, neben Aldehyd Aldehydsäure, $C_4H_3O_2 + HO$, enthalte, welche auch bei der Behandlung von Aldehyd mit einer zur völligen Verwandlung in Essigsäure ungenügenden Menge von Silberoxyd erhalten werde. Nach Gerhardt ist die Aldehydsäure nur ein Gemenge von Essigsäure, Ameisensäure, Acetal und unzersetztem Aldehyd, welcher letztere gleichfalls durch Metalle vertretbaren Wasserstoff enthalte. Jedenfalls sind alle Eigenschaften der Lampensäure, vielleicht mit Ausnahme ihres heftigen Geruchs, durch den geschehenen Nachweis des Vorhandenseins von Ameisensäure, Aldehyd und Essigsäure erklärt.

4) Durch Chlor. Leitet man Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur durch Aether, so erwärmt sich derselbe, so dass jede Blase des zutretenden Chlorgases unter Feuererscheinung und Schwärzung verschwindet. Es bleibt eine schwarze, theerartige Masse zurück. Umgiebt man den Aether mit einer Kältemischung und leitet trockenes Chlorgas ein, so wird dasselbe anfangs schnell absorbirt unter gelber Färbung der Flüssigkeit; später entwickelt sich viel Salzsäure und das Chlor wird schwieriger aufgenommen, so dass man die Kältemischung wegnehmen und allmälig von aussen auf 130° bis 140° C. erwärmen muss, um die Zersetzung weiter zu führen.

Setzt man endlich die Flüssigkeit mit überschüssigem Chlorgas dem Sonnenlichte aus, so erhält man weitere Producte.

Dem Aether wird hierbei Wasserstoff entzogen, welches durch eine äquivalente Menge von Chlor ersetzt wird. Es bildet sich ferner Chlorwasserstoffsäure, welche einen Theil des Aethers in Aethylchlorür verwandelt. Wahrscheinlich entsteht hierbei zuerst C_4H_4ClO, später bei Beendigung der Einwirkung im zerstreuten Tageslicht Bichloräther (Acetyloxybichlorid) $C_4H_3Cl_2O$ (s. d. Bd. S. 119), und als letztes Product im directen Sonnenlichte wird der Perchloräther (Trichloracetyloxybichlorid) C_4Cl_5O (s. d. Bd. S. 126) erhalten. Gleichzeitig entstehen jedoch durch secundäre Zersetzungen Chlorkohlenstoff und der sogenannte Chloraldehyd. Diese Verbindungen sind unter dem Artikel Acetyl, secundäre Radicale, näher beschrieben.

5) Die Einwirkung des Broms auf Aether ist nicht genau untersucht, scheint aber der des Chlors ähnlich zu sein. Die Lösung des Broms in Aether entfärbt sich nach einigen Tagen unter Bildung von Bromwasserstoff, Aethylbromür, Bromal und schwerer Bromnaphta. Bei der Destillation geht die Bromnaphta zuletzt über; sammelt man, nachdem $^3/_4$ überdestillirt sind, das zuletzt Uebergehende für sich, schüttelt mit Kalilauge und rectificirt es für sich, so erhält man eine schwere, wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkit von angenehmem Geruch und süssem Geschmack (Löwig[1]). Die Zusammensetzung dieser Flüssigkeit ist nicht mit Sicherheit bekannt.

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. XXXVI, S. 551.

Behandelt man Chlorbrom mit Aether, so ensteht Chlorwasse stoffsäure und eine bromreiche organische Verbindung (Serullas).

6) Jod wirkt nur wenig auf Aether ein. Chlorjod wird vo Aether aus der wässerigen Lösung desselben aufgenommen; nach einig Stunden bildet sich Salzsäure während das Jod im Aether bleibt.

Erhitzt man Aether in zugeschmolzenen Glasröhren mit Jodam monium auf 400° C., so entstehen jodwasserstoffsaure Aethylamii (Berthelot).

7) Phosphor verwandelt den Aether auch bei völlig abgehalte ner Luft in mehrere phosphorhaltige Säuren. Destillirt man den u veränderten Aether ab, so bleibt ein syrupartiger Rückstand, der m Baryt neutralisirt, ein in Wasser unlösliches Salz, ein schwer löslich und ein leicht lösliches Salz liefert. Letzteres Salz, von Zeise phos phätsaurer Baryt genannt, ist gelblich weiss, undeutlich krystalli nisch; es fällt Sublimat, Silber- und Bleisalze.

8) Chlorsäure und Bromsäure wirken heftig oxydirend au Aether und verwandeln ihn in Essigsäure, während zugleich Chlor ode Brom frei werden.

9) Salpetersäure verwandelt ihn beim gelinden Erwärmen un ter heftiger Erhitzung in Kohlensäure, Essigsäure und Oxalsäure, während zugleich Stickstoffoxyd, sowie salpetrigsaures Aethyloxyd entstehen.

10) Salzsaures Gas bildet mit dem Aether Aethylchlorür.

11) Kalium und Natrium entwickeln mit reinem Aether nur langsam Wasserstoffgas (Gay-Lussac und Thenard).

Leitet man Aetherdampf durch ein erhitztes Gemenge von Kalihydrat und Kalkhydrat, so entweicht Wasserstoffgas und Sumpfgas. Der Rückstand enthält kohlensaures Alkali, aber weder Ameisensäure, noch Essigsäure (Dumas und Stas). Bei längerem Zusammenstehen mit Kalihydrat oder Kalkhydrat nimmt der Aether einen eigenthümlichen Geruch an.

12) Viele Chlormetalle geben bei längerer Berührung mit Aether an diesen Chlor ab. So entfärbt sich die Lösung des Eisenchlorids in Aether unter Bildung von Chlorwasserstoff und Bildung von Eisenchlorür. Aehnlich verhält sich die Lösung von Kupferchlorid (sie bildet Kupferchlorür) und von Sublimat (woraus Calomel niederfällt). Aus Goldchlorid wird im Sonnenlichte metallisches Gold gefällt.

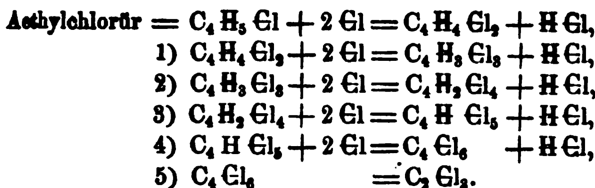
Die Veränderungen, welche der Aether hierbei erleidet, sind nicht genau untersucht; vermuthlich entstehen ähnliche Producte wie bei der Einwirkung von freiem Chlor. *A. S.*

Aether anaestheticus[1]). Unter diesem Namen hat in den letzteren Jahren eine Flüssigkeit zu örtlichen Anästhesirungen Anwendung gefunden, welche durch Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorür entsteht.

Nach Regnault's Untersuchungen (vergl. Aethylchlorür, Verwandlung durch Chlor) lässt sich diese Einwirkung durch folgende Formeln darstellen:

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXI, p. 848; T. XXXII, p. 25. — Canstatt, Jahresbericht, 1851, Bd. I, S. 132; 1852, Bd. I, S. 158; und 1853, Bd. I, S. 122. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 217. — Vierteljahrschrift für Pharm. Bd. I, S. 515; Jahresbericht v. Liebig u. Kopp, 1850, S. 455; 1852, S. 561; Jahrbuch f. prakt. Pharm. Bd. XXVII, S. 79 u. S. 257.



Aethylchlorür $= C_4H_5Cl + 2\,Cl = C_4H_4Cl_2 + HCl$,

1) $C_4H_4Cl_2 + 2\,Cl = C_4H_3Cl_3 + HCl$,

2) $C_4H_3Cl_3 + 2\,Cl = C_4H_2Cl_4 + HCl$,

3) $C_4H_2Cl_4 + 2\,Cl = C_4H\,Cl_5 + HCl$,

4) $C_4H\,Cl_5 + 2\,Cl = C_4Cl_6 + HCl$,

5) $C_4Cl_6 = C_2Cl_3$.

Es geht hieraus hervor, dass das Chlor dem Aethylchlorür 1 Aeq. Wasserstoff nach dem anderen entzieht und dafür an die Stelle tritt, während sich zugleich Salzsäure bildet, welche entweicht. Der *Aether anaestheticus* scheint nun, nach dem Siedpunkte zu urtheilen, ein Gemenge des dritten und vierten Substitutionsproductes (vergl. Chloracetyl- und Bichloracetylchlorid d. Bd. S. 124) zu sein, das aber zuweilen auch von den übrigen etwas enthalten kann, namentlich von dem letzten, dem Anderthalb-Chlorkohlenstoff. Man könnte dafür die Formel geben $C_4H\,Cl_5 + C_4H_2Cl_4$.

Wir verdanken Wiggers eine zweckmässige Bereitungsmethode dieses Arzneimittels, das sich bereits eines bedeutenden Rufes erfreut.

Bei der Darstellung ist zu berücksichtigen:

a) Das Aethylchlorürgas. Man erhält dasselbe aus einem vorsichtig bereiteten Gemisch von 10 Thln. 90procentigem Alkohol mit 20 Thln. englischer Schwefelsäure (möglichst erstem Hydrat), welches mehrere Tage gestanden hat und dann in eine Retorte mit aufwärts gerichtetem Halse gegossen wird, worin sich 12 Thle. fein geriebenes Kochsalz befinden. Nach 24 Stunden kann die Gasentwickelung durch einige untergelegte glühende Kohlen begonnen werden.

b) Das Chlorgas. Dieses wird entwickelt aus einem Gemenge von 18 Thln. Chlornatrium mit 15 Thln. gutem Braunstein, welches in einem Kolben mit 45 Thln. englischer Schwefelsäure übergossen wird, die zuvor mit 21 Thln. Wasser verdünnt werden.

Beide Gase leitet man in eine Flasche oder einen grossen Kolben von weissem Glase, auf dessen Boden sich eine 2 Zoll hohe Schicht Wasser befindet. Die Gasleitungsröhren münden 1 Zoll über dem Wasser und stehen $^1/_2$ Zoll von einander entfernt. Die Wechselwirkung der Gase muss durch Sonnenlicht eingeleitet werden, einmal begonnen fährt sie aber im zerstreuten Tageslichte, ja selbst im Dunkeln von selber fort. Indess ist ein zu starkes Sonnenlicht schädlich, es bewirkt leicht die Bildung von zuviel Kohlensuperchlorür; man muss daher mit einem passenden Schirme das Licht zu reguliren suchen, oder einen Tag wählen, wo der Himmel etwas bewölkt ist. Die Zuleitung der Gase geschieht in der Weise, dass das Aethylchlorür immer etwas im Ueberschuss ist und durch das Chlor nur schwach gelb gefärbt erscheint. Mit der Entwickelung des letzteren beginnt man daher erst dann, wenn der Kolben bereits mit Aethylchlorürgas gefüllt ist. Bei zu rascher Entwickelung der Gase kann die Reaction derselben auf einander sich bis zur Entzündung steigern, wobei das Condensationsgefäss gefährdet wird.

Das Product der Reaction bildet zunächst auf der Oberfläche des Wassers eine Haut, aus der sich allmälig grössere Tropfen zu Boden senken, welche meist aus den höheren Substitutionsproducten bestehen.

Um namentlich bei rascherem Betrieb der Arbeit keinen Verlust zu erleiden dadurch, dass etwas von den Gasen in dem Condensationsgefässe der gegenseitigen Reaction entgangen sein möchte, ist es zweck-

mässig, dasselbe durch ein Rohr mit einer Woulf'schen Flasche zu verbinden, auf deren Boden sich ebenfalls Wasser befindet. Auch wird es Vorsicht halber gut sein, diese mit einem dritten Gefässe in Connex zu setzen, welches Kalkmilch zur Absorption von zufällig entwickelten Chlor enthält.

Wenn man bemerkt, dass sich in den Condensationsgefässen von dem Producte nichts mehr bildet, so giesst man das darüberstehende mit Salzsäure imprägnirte Wasser ab, wäscht einige Mal mit kaltem Wasser und setzt das Product einer weiteren Einwirkung von Chlorgas aus. Zu dem Zwecke wird es in einem schmalen, hohen Cylinderglase mit einer 2- bis 3zölligen Wasserschicht überdeckt; das Chlor leitet man durch ein bis auf den Boden des Cylinders reichendes Rohr so langsam zu, dass es vollständig absorbirt wird. Dies muss so lange geschehen bis die Flüssigkeit das specif. Gewicht 1,6 erreicht hat und sich Krystalle von Kohlensuperchlorür zu zeigen beginnen. Es können darüber mehrere Tage verstreichen. Die Einwirkung des directen Sonnenlichtes muss dabei ausgeschlossen werden, weil sich sonst leicht zu viel Chlorkohlenstoff bildet. Um bei der starken Absorption des Chlors ein Zurücksteigen der Flüssigkeit zu verhüten, versieht man den Gasentwickelungsapparat mit einem Sicherheitsrohr.

Das gehörig gechlorte Product wird nun zweimal mit Wasser gewaschen, dann mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron, hierauf wieder mit Wasser behandelt, bis dieses sich mit salpetersaurem Silber nicht mehr trübt. Nachdem es sich gehörig geklärt hat, was ziemlich lange dauert, nimmt man die letzten Tropfen Wasser mit kleinen Streifen Fliesspapier hinweg und kühlt dann möglichst stark ab, wodurch das vorhandene Kohlensuperchlorür grösstentheils auskrystallisirt. Man filtrirt schliesslich durch einen mit Asbest lose verstopften Trichter. Oder man entwässert das gewaschene Product mit Chlorcalcium und unterwirft es einer fractionirten Destillation. Was bis + 110° C. übergeht, gehört zu den niedrigeren Substitutionsproducten des Aethylchlorürs und muss besonders genommen werden. Von + 110° C. ab destillirt der eigentliche *Aether anaesteticus* bis nur noch Kohlensuperchlorür in der Retorte zurückbleibt. Von diesem mischt sich dem Destillate allerdings etwas bei, aber seine Gegenwart hat auf die Anwendung des Aethers keinen nachtheiligen Einfluss und kann, wenn nöthig, durch eine nochmalige Rectification abgeschieden werden.

Die Mitwirkung des Sonnenlichtes bei der Bereitung des *Aether anaestheticus* kann man entbehren, wenn man die Operation so einrichtet, dass das Chlor im Entstehungsmomente auf das Aethylchlorürgas einwirkt. Zu dem Ende wird das letztere auf den Boden des sehr schmalen Kolbens geleitet, in welchem die Chlormischung eine möglichst hohe Säule bildet. Was vom Aethylchlorür unverändert hindurchgeht, lässt man in einen zweiten Chlorapparat treten, welcher mit dem ersteren durch ein Rohr verbunden ist. Diesen zweiten Kolben setzt man mit dem Liebig'schen Kühlapparat in Verbindung, dessen Abflussspitze zur Absorption des Chlors in Kalkmilch taucht. Bei diesem Verfahren bedarf man übrigens ein Fünftel mehr von der oben vorgeschriebenen Chlormischung.

Nach Beendigung der Operation entfernt man den Aethylchlorürapparat und das Gefäss mit Kalkmilch und destillirt das Product, welches sich in den beiden Kolben befindet, durch gleichzeitiges Erhitzen derselben

bis zum Kochen ab. Man erhält so ausschliesslich das erste Substitutionsproduct $= C_4 H_4 Cl_2$, welches nun noch, wie vorhin beschrieben, mit Chlor weiter zu behandeln ist, was natürlich in diesem Falle viel länger dauert.

Jassoy[1]) hat später einige Veränderungen an den Apparaten angebracht, welche die Regulirung der Gasentwickelung bezwecken. Er fügt zwischen die das Chlor liefernde Retorte und das Condensationsgefäss eine kleine Woulf'sche Flasche ein, auf deren Boden sich etwas Wasser befindet, durch welches das Gas hindurchgehen muss. Darnach kann man die Entwickelung desselben beurtheilen. Ferner fand Jassoy, dass mit dem Chlor, welches, nach Wiggers, aus dem zweiten Condensationsgefäss in Kalkmilch geleitet wird, zuweilen auch Aethylchlorür fortgeht, besonders bei unrichtigem Gange der Operation. Um dies zu vermeiden, versieht er dies zweite Gefäss mit einem durch einen gläsernen Hahn verschliessbaren Rohre. Der Hahn bleibt so lange offen, bis der Apparat mit den zu condensirenden Gasen gefüllt ist. Ausserdem bringt Jassoy in dem Korbe des zweiten Condensationsgefässes noch ein 2 Fuss langes Rohr an, welches bis auf den Boden desselben unter das Wasser reicht. Nachdem der Hahn geschlossen ist, erkennt man an dem Sinken und Steigen des Wassers in diesem Rohre den Fortgang des Processes. Geht Alles den richtigen Gang, so bleibt der Druck constant.

Die von Wiggers vorgeschriebene Menge der Chlormischung reicht, nach Jassoy, nur dann aus, wenn man die Schwefelsäure nicht auf einmal, sondern in Portionen durch ein Trichterrohr aufgiesst. Die Menge des zur Condensation der sich bildenden Salzsäure erforderlichen Wassers beträgt nach ihm für 10 Unzen Alkohol das Fünffache, so vertheilt, dass in das erste Condensationsgefäss zwei Drittel davon gethan werden und in das zweite das andere Drittel kommt. Die Condensationsflaschen sollen möglichst gross sein. Für die obige Menge Alkohol fasst die erste $9\frac{1}{2}$, die zweite 3 Maass Wasser. Kolben sind jedoch den Flaschen vorzuziehen, da sie von der Hitze bei Condensation der Gase nicht so leicht springen. Endlich hat Jassoy ausfindig gemacht, dass man das Sonnenlicht bei Bereitung des *Aether anaestheticus* entbehren kann, wenn die Wände der Condensationsflaschen mit der Flüssigkeit benetzt werden, welche bei der ersten Einwirkung des Chlors auf das Aethylchlorür erhalten wird.

Der *Aether anaestheticus* ist eine klare, farblose Flüssigkeit von ätherisch-aromatischem Geruch und süsslich brennendem Geschmack. Er löst sich leicht in Aether, Alkohol, ätherischen und fetten Oelen; mit Wasser geschüttelt, löst er sich nicht, bleibt aber lange suspendirt. Er lässt sich nicht entzünden und reagirt, richtig bereitet, völlig neutral. Der Siedepunkt variirt zwischen + 110° und 130° C., sein specif. Gewicht = 1,6. *Wp.*

Aetheräpfelsäure[2]). Demondesir hat nur kurz angegeben, dass beim Aetherificiren der in starkem Alkohol gelösten Aepfelsäure neben neutralem Aether eine Aetheräpfelsäure sich bilde, deren Kalk-

---

[1]) Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XXVII, S. 79. — [2]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXIII, p. 227. — Annal d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 302. — Pharm. Centralbl. 1851, S. 785. — Jahresbericht von Liebig u. Kopp 1851, S. 514.

salz in Alkohol löslich sei. Näheres über die Abscheidung der Säure, ihre Zusammensetzung und Eigenschaften ist nicht angegeben. *Fe.*

Aetherarsensäure (Arsenweinsäure). Durch Einwirkung von Arsensäure auf Alkohol erhielt d'Arcet [1]) eine Säure, deren Barytsalz er untersuchte. Er giebt ihm die Formel $BaO . 2 C_4H_5O . AsO_5$; die Resultate der Analyse stimmen jedoch wenig damit überein. *A. S.*

Aetherborsäure ist zuweilen das saure borsaure Aethyloxyd genannt (s. borsaure Salze). *Fe.*

Aethercamphorsäure [2]) (Camphorweinsäure, saures camphorsaures Aethyloxyd): $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\ H\ O\end{matrix}\right\} C_{20}H_{14}O_6$ (Malaguti).
Die Säure bildet sich bei dem Erwärmen von Camphorsäurehydrat mit Alkohol, leichter, wenn noch Schwefelsäure zugegen ist. Zur Darstellung derselben erhitzt man ein Gemenge von 10 Thln. Camphorsäure, 20 Thln. Alkohol und 5 Thln. Schwefelsäure in einer Retorte, bis etwa die Hälfte der Masse überdestillirt ist, und versetzt den Rückstand in der Retorte mit Wasser, wodurch die Aethercamphorsäure als ölartige, syrupdicke Flüssigkeit niederfällt. Durch Auflösen in verdünnter Kalilauge und abermalige Abscheidung durch Zusatz von Salzsäure lässt sie sich reinigen. Sie wird zultezt mit Wasser gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Aethercamphorsäure syrupartig, farblos, von 1,095 specif. Gewicht bei 20,5° C., von schwachem, eigenthümlichem Geruch und unangenehm bitterem, nicht saurem Geschmack. Sie röthet Lackmus nach Verlauf einiger Zeit, löst sich nur wenig in Wasser, mischt sich aber mit Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Wasser zerlegt sie sich in Camphorsäure und neutrales camphorsaures Aethyloxyd. Bei 130° C. verliert sie nicht an Gewicht, bei 190° C. beginnt sie unter Zersetzung zu sieden, wobei die Temperatur sich fortwährend erhöhen lässt. Es entweichen hierbei brennbare Gase, während Alkohol und ein weisser, krystallinischer Körper von der Consistenz der Antimonbutter überdestilliren. Nach dem Auflösen der Krystalle in kochendem Alkohol krystallisirt beim Erkalten Camphorsäure-Anhydrid, und es bleibt camphorsaures Aethyloxyd gelöst.

Die Aethercamphorsäure enthält 1 Aeq. durch Metalloxyde vertretbares Wasser; die Alkalisalze derselben sind leicht löslich, die übrigen Salze können in Gestalt von Niederschlägen erhalten werden.

Aethercamphorsaures Kupferoxyd. Die Auflösung der Säure in Ammoniak giebt mit Kupfervitriollösung einen Niederschlag, der ein anderthalb-basisches Salz mit 4 Aeq. Wasser ist.

Aethercamphorsaures Silberoxyd, $AgO . C_4H_5O . C_{20}H_{14}O_6$, wird als gallertartiger, in Wasser etwas löslicher Niederschlag erhalten. *(J. L.) A. S.*

Aethercarbamid syn. mit carbaminsaurem Aethyloxyd s. Carbaminsäure.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIX, S. 202; Journ. f. prakt. Chem. Bd. VII, S. 67. — [2]) Malaguti (1837) Annal. de Chim. et de Phys. [2.] T. XLIV, p. 151: Journ. f. prakt. Chem. Bd. XI, S. 294; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXII, S. 32.

Aetherdoppelschwefelsäure s. **Aethionsäure.**

Aetheressigschwefelsäure, saures sulfacetoxylschwefelsaures oder essigschwefelsaures Aethyloxyd. Entdeckt von Melsens [1]), $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ H\ O \end{matrix}\right\} C_4H_2O_2 \cdot 2SO_3$. Die Säure entsteht bei der Einwirkung der Essigschwefelsäure auf Alkohol. Zu ihrer Darstellung vertheilt man essigschwefelsaures Silberoxyd in Alkohol und leitet einen Strom trockener Salzsäure ein. Es bildet sich Chlorsilber und die davon abfiltrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten im Vacuum neben Schwefelsäure und Aetzkali einen syrupartigen, sauren Rückstand von gewürzhaft ätherischem Geruche. Dies ist die Aetheressigschwefelsäure in möglichst reinem Zustande. Sie fällt weder Silber- noch Barytsalze, treibt aus kohlensauren Salzen Kohlensäure aus. Verdünnt man sie mit Wasser und löst kohlensaures Silberoxyd in ihr auf, so scheiden sich beim Verdunsten der Flüssigkeit im Vacuum zuerst einige Krystalle von essigschwefelsaurem Silberoxyd aus (wenn die angewandte Säure mit etwas Essigschwefelsäure verunreinigt war) und die davon abgegossene Flüssigkeit erstarrt bei weiterer Concentrirung zu einer warzenförmigen Krystallmasse, die beim Trocknen zu perlmutterglänzenden blättrigen Krystallen zerfällt. Diese Krystalle sind ätheressigschwefelsaures Silberoxyd, $AgO \cdot C_4H_5O \cdot C_4H_2O_2 \cdot 2SO_3$. Das Salz ist zerfliesslich, in Wasser und Weingeist leicht löslich und scheidet sich aus der kochend gesättigten alkoholischen Lösung in perlmutterglänzenden Schuppen ab. Das Salz schwärzt sich im Lichte allmälig, schmilzt bei 100° C. und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. Bei längerer Einwirkung der Temperatur von 100° C. wird es zersetzt; unter Entwickelung von Aetherdämpfen wird es fest. (*Schn.*) *A. S.*

Aetherhemipinsäure. Entdeckt von Anderson [2]). Formel: $HO \cdot C_4H_5O \cdot C_{20}H_8O_{10} + 3$ aq. Beim Einleiten von Salzsäure in eine alkoholische Lösung von Hemipinsäure bildet sich die Aetherhemipinsäure; durch Verdunsten zur Trockne und Umkrystallisiren des Rückstandes aus heissem Wasser oder Alkohol erhält man sie in büschelförmigen Nadeln krystallisirt, die bei 132° C. schmelzen und sich leicht in heissem Wasser lösen. Die Säure fällt weder Blei- noch Silber-Salze, giebt aber mit Eisenchlorid einen bräunlich-gelben Niederschlag. Beim Kochen mit Kali entwickelt sich Alkohol. *A. S.*

Aetherhydrat syn. mit **Alkohol.**

Aetherin (Weinölcampher) [3]). Entdeckt von Hennell, untersucht von Serullas. Formel: C_nH_n. Wenn man das sogenannte schwere Weinöl (s. Art. Aetherol, ätherschwefelsaures) mit Wasser erwärmt, so scheidet sich eine leichte, ölartige Flüssigkeit auf der Oberfläche des Wassers ab, und die Lösung enthält Aetherschwefelsäure. Die ölartige Schicht ist ein Gemenge von zwei Substanzen, welche isomer sind; die eine ist bei gewöhnlicher Temperatur fest (Aetherin),

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. X, p. 370, oder Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 275; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXII, S. 71. — [2]) Anderson, Transact. of the Royal Soc. of Edinburgh T. XX, P. III, p. 347 und Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVI, S. 195; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVII, S. 358.

[3]) Literatur vergl. bei Aetherol, ätherschwefelsaures.

die andere selbst bei 0° C. flüssig (Aetherol). Trennt man die leichte ölartige Schicht von der Lösung und lässt sie bei niedriger Temperatur einige Zeit stehen, so scheidet sich das Aetherin krystallinisch ab; das halbflüssige, körnige Gemenge wird durch Filtriren und Pressen zwischen Papier von dem Aetherol befreit. Man kann es aus Alkohol oder Aether umkrystallisiren und dadurch weiter reinigen.

Das Aetherin bildet durchsichtige, farblose, glänzende Prismen, ist ziemlich hart, leicht zerreiblich, zwischen den Zähnen knirschend, geschmacklos, riecht beim Erwärmen dem Aetherol ähnlich. Specif. Gewicht 0,980; Schmelzpunkt 110° C. Es siedet bei 260° C. ohne Veränderung; es ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und besonders in Aether. Es ist dem ölbildenden Gase polymer. *(J. L.) A. S.*

Aetherinammon syn. mit **Aethylamin.**

Aetherin, doppeltschwefelsaures. Regnault glaubte, dass das Product, welches sich bei Einwirkung von ölbildendem Gas auf wasserfreie Schwefelsäure bilde, 2 Aeq. Schwefelsäure ($2\,SO_3$) auf 1 Aeq. Aetherin (C_4H_4) enthalte, daher der Name (s. Aethionsäure).

Aetherinhydrat syn. mit **Aethyloxyd**, von der Annahme ausgehend, dass es eine Verbindung von Aetherin (C_4H_4) mit Wasser sei.

Aetherinplatinsäure syn. für **Aetherplatinchlorid.**

Aetherische Oele s. **Oele ätherische.**

Aetherkali s. **Aethyloxydkali.**

Aetherkleesäure s. **Aetheroxalsäure.**

Aetherkohlensäure. Wahrscheinliche Formel: $HO \cdot C_4H_5O \cdot 2\,CO_2$. Man kennt die Säure bis jetzt nicht im freien Zustande, sondern nur in Verbindung mit Kali.

Das ätherkohlensaure Kali, $KO \cdot C_4H_5O \cdot 2\,CO_2$ (Dumas und Péligot [1]), entsteht, wenn man von Krystallwasser sorgfältig befreites Kalihydrat in absolutem Alkohol löst und trockene Kohlensäure einleitet. Man setzt von Zeit zu Zeit etwas Aether zu, welcher eine zu grosse Erhitzung der Flüssigkeit verhindert. Auf dem Boden des Gefässes scheidet sich in reichlicher Menge ein krystallinischer Niederschlag ab, welcher aus einfach- und zweifach-kohlensaurem Kali, sowie ätherkohlensaurem Kali besteht. Durch Vermischen mit einem gleichen Volumen Aether vermehrt sich die Menge des Niederschlages noch. Man sammelt denselben auf dem Filter und wäscht ihn mit Aether ab, worauf man ihn mit absolutem Alkohol schüttelt, welcher das ätherkohlensaure Kali löst, das kohlensaure Kali aber ungelöst lässt. Man filtrirt abermals und scheidet durch Zusatz von Aether zu dem Filtrat das gelöste ätherkohlensaure Kali ab, welches rasch filtrirt und getrocknet werden muss. Wendet man hierbei zuletzt wasserhaltigen Alkohol an, so bildet

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXXIV, p. 6; Annal. d. Pharm. Bd. XXXV, S. 281; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XIII, S. 369.

sich sehr leicht zweifach-kohlensaures Kali, das sich dem Niederschlage beimischt und ihn verunreinigt.

Das ätherkohlensaure Kali bildet perlmutterglänzende Krystallblättchen; es löst sich in absolutem Alkohol, nicht in Aether. Wasser löst es leicht unter Zersetzung in Alkohol und zweifach-kohlensaures Kali.

Bei der trockenen Destillation liefert es Kohlensäure, brennbare Gase, eine geringe Menge einer ätherartigen Flüssigkeit (kohlensaures Aethyloxyd?), und im Rückstande ein Gemenge von kohlensaurem Kali mit Kohle. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit Flamme. *(H. K.) A. S.*

Aetherkomensäure (saures komensaures Aethyloxyd). Entdeckt von How [1]). Formel: $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ HO \end{matrix}\right\} C_{12}H_2O_8$. Man vertheilt feingepulverte Komensäure in absolutem Alkohol, leitet einen Strom trockener Chlorwasserstoffsäure ein, bis Alles gelöst ist, und verdampft bei einer 100° C. nicht erreichenden Temperatur zur Trockne. Die Aetherkomensäure hinterbleibt krystallinisch und wird durch Auflösen in warmem, nicht kochendem Wasser, woraus sie beim Erkalten krystallisirt, gereinigt.

Die Säure bildet quadratische, prismatische Krystalle, oft von beträchtlicher Grösse. Sie ist in heissem Wasser leicht löslich und erträgt kurzes Kochen damit ohne Zersetzung; nach längerer Zeit verwandelt das kochende Wasser sie in Komensäure und Alkohol. In Alkohol ist sie sehr leicht löslich. Für sich auf 100° C. erhitzt, fängt sie an zu sublimiren; bei 135° C. schmilzt sie zu einer bräunlichen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer krystallinischen, gefurchten Masse erstarrt. Bei dieser Temperatur sublimirt sie leicht in flachen, glänzenden Prismen, ohne sich zu zersetzen. Sie röthet Lackmuspapier stark, coagulirt Eiweiss und färbt Eisenoxydsalze roth.

In Berührung mit fixen Basen zersetzt sie sich äusserst leicht, und selbst bei gewöhnlicher Temperatur erhält man auf Zusatz von Basen beim Verdunsten der Lösung komensaure Salze.

Leitet man in die alkoholische Lösung der Säure trockenes Ammoniakgas, so schlägt sich bald ätherkomensaures Ammoniak, $NH_4O \cdot C_4H_5O \cdot C_{12}H_2O_8$, in kleinen, seidenartigen Büscheln von gelber Farbe nieder. In trockener Luft verliert es bald Ammoniak; im Vacuum über Schwefelsäure hinterbleibt freie Aetherkomensäure.

Das ätherkomensaure Silberoxyd erhält man als gelatinösen Niederschlag. *A. S.*

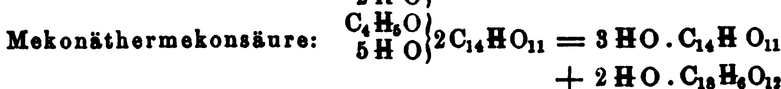
Aethermekonsäuren. Dieselben wurden von How [2]) untersucht. Wenn man eine alkoholische Lösung von Mekonsäure mit Salzsäuregas behandelt, so entstehen je nach der Menge der Salzsäure und dem Wassergehalte des Weingeistes verschiedenartige Producte.

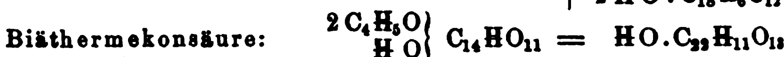
Löst man Mekonsäure in rectificirtem Weingeist und leitet trockenes salzsaures Gas ein, bis die Lösung stark raucht, so scheidet sich beim Erkalten Aethermekonsäure ab; beim Stehen setzt das Filtrat eine andere Substanz ab, welche von How Mekonäthermekonsäure

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 88; Edinb. Phil. Transact. XX, P. II, p. 225; Pharm. Centralbl. 1852, S. 33. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIII, S. 357; Edinb. Phil. Trans. XX, P. III, p. 401.

genannt wurde; beim Eindampfen der Mutterlauge hinterbleibt Biäthermekonsäure. Diese Verbindungen lassen sich durch folgende Formeln darstellen:


Aethermekonsäure: $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\2\,HO\end{matrix}\right\}C_{14}HO_{11} = 2\,HO.C_{18}H_6O_{12}$


Mekonäthermekonsäure: $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\5\,HO\end{matrix}\right\}2\,C_{14}HO_{11} = 3\,HO.C_{14}HO_{11} + 2\,HO.C_{18}H_6O_{12}$


Biäthermekonsäure: $\left.\begin{matrix}2\,C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}C_{14}HO_{11} = HO.C_{22}H_{11}O_{13}$

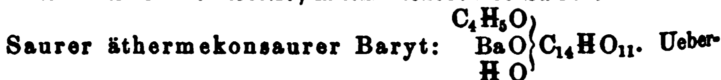
Aethermekonsäure.

Formel: $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\2\,HO\end{matrix}\right\}C_{14}HO_{11}$. Die Aethermekonsäure ist eine zweibasische Säure, welche von der Mekonsäure sich dadurch ableitet, dass 1 Aeq. Wasser dieser dreibasischen Säure durch 1 Aeq. Aethyloxyd ersetzt ist.

Sie scheidet sich, wie oben angegeben, schon beinahe rein ab, so dass ein einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser genügt sie ganz rein zu erhalten.

Die Säure bildet kleine glänzende Krystalle, die unter dem Mikroskope als quadratische prismatische Nadeln erscheinen. In Wasser ist sie sehr leicht löslich, sowie auch in der Wärme in Aether oder wasserhaltigem Weingeist, weniger in absolutem Alkohol. Aus concentrirten Lösungen abgeschieden, bildet sie sternförmige Krystalle. Sie verliert bei 100° C. nicht an Gewicht, schmilzt bei 158° bis 159° C. zu einer durchsichtigen gelblichen Flüssigkeit, wobei sich ein aus glänzenden rhombischen Krystallen bestehendes Sublimat bildet. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer und macht Eiweiss gerinnen. Mit Eisenoxydsalzen bildet sie eine tiefrothe Flüssigkeit. Sie zersetzt die kohlensauren Salze unter Aufbrausen. Durch überschüssiges wässeriges Ammoniak wird die Säure rasch zersetzt und in sogenannte Mekonamidsäure verwandelt, welche How durch die Formel $C_{84}H_{39}N_7O_{78}$ darstellt. Diese verwickelte Zersetzung bedarf noch einer näheren Untersuchung.

Aethermekonsaure Salze. Die Säure bildet zwei Reihen von Salzen; saure Salze, in welchen 1 Aeq. Wasser der Säure durch Metalloxyd vertreten ist, sie sind leicht krystallisirbar; neutrale Salze, in welchen 2 Aeq. Wasser durch 2 Aeq. Metalloxyd vertreten sind. Letztere sind schwierig zu erhalten, und bei Ueberschuss an Basis werden sie leicht zersetzt, indem mekonsaure Salze entstehen.


Saurer äthermekonsaurer Baryt: $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\BaO\\HO\end{matrix}\right\}C_{14}HO_{11}$. Uebergiesst man Aethermekonsäure mit Wasser und setzt nach und nach kohlensauren Baryt zu, so löst sich dieser unter lebhaftem Aufbrausen auf, während eine geringe Menge eines gelben Salzes ungelöst bleibt. Verdunstet man, sobald das Brausen aufhört, die Lösung unter der Luftpumpe, so scheidet sich anfangs kohlensaurer Baryt aus, welcher durch die freie Kohlensäure in Lösung gehalten wurde. Man filtrirt denselben ab und dampft die klare gelbliche Flüssigkeit unter der Lupftpumpe oder in gelinder Wärme weiter ein, worauf glänzende, rhombische Krystalle von gelber Farbe anschiessen. Dieselben ent-

halten Krystallwasser, welches sie leicht verlieren, und sind nach dem Trocknen bei 100° C. nach obiger Formel zusammengesetzt.

Die wässerige Lösung dieses Salzes giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen gelblich-weissen, mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen blassgrünen und mit Eisenchlorid einen rothbraunen Niederschlag, der in überschüssigem Eisenchlorid zu einer dunkelrothen Flüssigkeit sich löst.

Neutraler äthermekonsaurer Baryt: $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ 2\,BaO \end{matrix}\right\} C_{14}\,H\,O_{11}$.
Dieses Salz erhielt How einmal durch möglichst genaues Sättigen einer wässerigen Lösung von Aethermekonsäure bei 100° C. mit kohlensaurem Baryt; aus der filtrirten Flüssigkeit schied es sich beim Erkalten in kurzen gelben Nadeln aus. Bei Anwendung von überschüssigem kohlensauren Baryt schien sich auch ein basisches Salz zu bilden.

Saures äthermekonsaures Silberoxyd: $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ AgO \\ HO \end{matrix}\right\} C_{14}\,H\,O_{11}$ $+ 2\,aq.$ Auf Zusatz der Lösung von saurem äthermekonsauren Baryt zu salpetersaurem Silberoxyd bildet sich ein Niederschlag, welcher in kochendem Wasser gelöst, beim Erkalten in weissen, glänzenden, sternförmigen Krystallen sich abscheidet. Sie schwärzen sich nicht im zerstreuten Tageslicht. Das Salz verliert bei 100° C. 2 Aeq. Wasser.

Mekonäthermekonsäure.

Formel: $C_{32}\,H_{12}\,O_{28} = 3\,HO\,.\,C_{14}\,H\,O_{11} + 2\,HO\,.\,C_4H_5O\,.\,C_{14}HO_{11}$. Diese Substanz scheidet sich gewöhnlich aus der Mutterlauge der Aethermekonsäure beim Stehen ab, besonders wenn rectificirter Weingeist angewendet wurde. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin sie ungemein leicht löslich ist, fällt sie als ein weisses amorphes Pulver nieder, wenn die Flüssigkeit erkaltet.

Es sind keine Verbindungen derselben mit Basen bekannt, da sie mit grösserer Leichtigkeit als die Aethermekonsäure bei Gegenwart von Basen sich zersetzt und mekonsaure Salze liefert.

Gegen Ammoniak verhält sie sich von der Aethermekonsäure abweichend und scheidet kein gelbes Salz aus, wie es mit letzterer Säure der Fall ist. Sie scheint hiernach keine Aethermekonsäure zu enthalten, sondern eine eigenthümliche Verbindung zu sein.

Biäthermekonsäure

(Diäthermekonsäure): $\left.\begin{matrix} 2\,C_4H_5O \\ H\,O \end{matrix}\right\} C_{14}HO_{11} = C_{22}H_{12}O_{14}$.

Diese Säure ist in beträchtlicher Menge in der Mutterlauge enthalten, woraus die vorhergehenden Stoffe sich abgeschieden haben, besonders wenn absoluter Alkohol angewendet wurde. Dampft man die Mutterlauge bei 100° C. ein, so lange sich saure Dämpfe entwickeln, so bleibt ein gelbes Oel, das beim Erkalten fest und krystallinisch wird. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren erhält man sie rein.

Man erhält diese Säure auch durch Erhitzen einer Mischung von Mekonsäure, absolutem Alkohol und concentrirter Schwefelsäure, bis der Rückstand Syrupconsistenz angenommen hat. Giesst man denselben hierauf in kaltes Wasser, so entsteht ein rosenfarbener, krystallinischer Niederschlag, dessen Menge allmälig zunimmt. Durch Umkry-

stallisiren aus kochendem Wasser erhält man daraus reine Biäthermekonsäure.

Die Säure bildet lange abgeplattete farblose Prismen; in kochendem Wasser schmilzt sie und löst sich hierauf. In Alkohol ist sie sehr leicht löslich. Trocken erhitzt, schmilzt sie bei etwa 100° C. zu einer gelben Flüssigkeit. Ihre wässerige Lösung reagirt sauer, coagulirt Eiweiss und zersetzt kohlensaure Salze unter Aufbrausen. Eisenoxydsalze färbt sie roth.

Biäthermekonsaure Salze. Die Säure ist einbasisch und bildet nur eine Reihe von Salzen.

Biäthermekonsaures Ammoniak: $\left.\begin{matrix}2\,C_4H_5O\\NH_4O\end{matrix}\right\} C_{14}HO_{11}$. Man erhält es beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine Lösung von Biäthermekonsäure in starkem, fast absolutem Alkohol, wobei das Ganze zu einer gelben, beinahe festen Masse gesteht. Man presst ab und krystallisirt den Rückstand aus warmem Weingeist. Das Salz krystallisirt in Büscheln von strahligen, seidenartigen gelben Nadeln, löst sich leicht mit gelber Färbung in kaltem Wasser. Säuren fällen aus der Lösung Biäthermekonsäure; salpetersaures Silberoxyd giebt einen gelatinösen, gelben, in kochendem Wasser nicht löslichen Niederschlag, schwefelsaures Kupferoxyd einen grünen, gelatinösen, essigsaures Bleioxyd einen schweren, gelblich-weissen Niederschlag. Barium-, Strontium- und Calciumlösungen geben blassgelbe, halbgallertartige Niederschläge, die in kochendem Wasser unlöslich sind, in einem Ueberschuss der Erdsalze sich jedoch lösen. Das bei 100° C. getrocknete Barytsalz entsprach in seiner Zusammensetzung der Formel $BaO \,.\, 2\,C_4H_5O \,.\, C_{14}HO_{11}$. *A. S.*

Aethermellithsäure[1]). Nicht im freien Zustande, sondern nur in Verbindung mit Baryt von Erdmann und Marchand dargestellt. Wahrscheinliche Formel der Säure $HO \,.\, C_4H_5O \,.\, C_8O_6$. Bei anhaltendem Kochen von Mellithsäure mit absolutem Alkohol und wenig Schwefelsäure bildet sich die Säure; man kocht am besten in einer Retorte, so dass der verdampfende Alkohol stets wieder in die Retorte zurücktropft, sättigt hierauf mit Barytwasser, scheidet überschüssigen Baryt durch Einleiten von Kohlensäure ab und verdunstet die klar filtrirte Lösung über Schwefelsäure im Vacuum. Man erhält den äthermellithsauren Baryt als gummiartige, in Wasser lösliche Masse im Rückstande. Die Lösung fällt nicht die anderen Metallsalze. Schon bei 100° C. erleidet das trockene Salz eine partielle Zersetzung, wobei kohlensaurer Baryt gebildet wird. Es gehört zu den am schwierigsten vollständig zu verbrennenden Stoffen. Die Formel des Barytsalzes ist $BaO \,.\, C_4H_5O \,.\, C_8O_6$. *(H. K.) A. S.*

Aethermyristicinsäure hat man zuweilen der Analogie nach das saure myristicinsaure Aethyloxyd genannt; da aber noch keine Verbindung des sauren Aethers dargestellt ist, so ist es noch zu den myristicinsauren Salzen (s. d.) zu zählen.

Aetherol[2]), Weinöl. Formel C_nH_n; polymer dem ölbildenden Gas und Aetherin.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIII, S. 141; Annal. d Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 327. — [2]) Literatur, siehe Aetherol, ätherschwefelsaures.

Man erhält es gemengt mit Aetherin bei der Behandlung des schweren Weinöls mit Wasser (s. Art. Aetherol, ätherschwefelsaures). Nachdem durch Stehen in der Kälte das Aetherin auskrystallisirt ist, bringt man das Gemenge auf ein Filter, wobei das Aetherol als ölige Flüssigkeit durchfiltrirt, während die Aetherinkrystalle zurückbleiben.

Das hierbei erhaltene Aetherol ist etwas gelblich gefärbt, dickflüssig, von 0,921 specif. Gewicht (Serullas), siedet bei 280°C. In der Kälte wird es immer dickflüssiger, aber erst bei — 35°C. fest. Es besitzt einen eigenthümlichen aromatischen Geruch; ist nicht in Wasser, leicht in Aether, weniger in Weingeist löslich. Kalium behält im Aetherol seinen Metallglanz unverändert.

Serullas und Marchand erhielten bei der Analyse des Aetherols übereinstimmende Resultate, nach welchen dasselbe aus gleichen Aequivalenten Wasserstoff und Kohlenstoff besteht, also dem ölbildenden Gase polymer ist.

Eine ähnliche, aber doch wieder verschiedene Substanz ist unter dem Namen süsses oder leichtes Weinöl, schwefelsäurefreies Weinöl lange bekannt. Bei der Aetherbereitung im Grossen wird der rohe Aether mit Kalkmilch vermischt, rectificirt. Sobald der Aether übergegangen ist, schwimmt auf dem wässerigen Rückstand ein gelbes, dickflüssiges Oel. Wird es mit concentrirter Schwefelsäure gemengt, so schwärzt es sich, scheidet sich aber auf Zusatz von Wasser farblos ab. Seine Zusammensetzung ist nicht mit Sicherheit bekannt; nach Dumas und Boullay wäre sie $C_n H_n$; nach Liebig enthielte das Oel mehr Kohlenstoff. Es riecht dem Aetherol ähnlich und hat ein specif. Gewicht von 0,9174 bei 10,5°C. (Dumas und Boullay). Es lässt sich ohne Veränderung destilliren, ist leicht in Aether, wenig in Weingeist löslich. An der Luft scheint es sich zu verharzen und leichter in Weingeist löslich zu werden. Chlor und Salpetersäure greifen es an.

(J. L.) A. S.

Aetherol[1]**, ätherschwefelsaures, weinschwefelsaures Weinöl, schwefelsaures Aetherin, schweres Weinöl.**

Die unter dem Namen schweres Weinöl schon lange bekannte Substanz wurde von Hennel, Serullas und Marchand, zuletzt von Liebig untersucht und von Letzterem ätherschwefelsaures Aetherol genannt.

Wenn gegen das Ende der Aetherbereitung schweflige Säure und ölbildendes Gas auftreten destillirt zugleich eine schwere ölartige Flüssigkeit über, das sogenannte schwere Weinöl. Eine Substanz von ähnlichem Verhalten erhält man durch Destillation vollkommen trockener ätherschwefelsaurer Salze.

Nach Liebig ist es am besten, wenn gut getrocknetes ätherschwefelsaures Kali, mit seinem gleichen Gewichte frisch gebranntem Kalk gemengt, bei nicht sehr hoher Temperatur destillirt wird.

Nach Marchand erhält man es am reichlichsten durch Destillation von basisch ätherschwefelsaurem Bleioxyd.

Zur Befreiung des nach einer dieser Methoden erhaltenen rohen Weinöls von Alkohol, schwefliger Säure und Aether schüttelt man

---

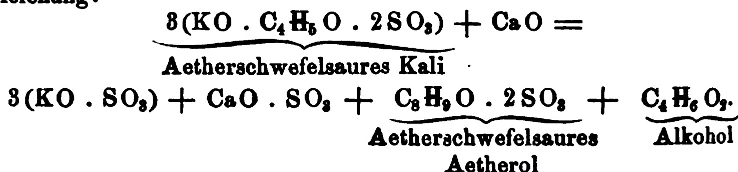
[1] Literatur: Marchand, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XV, S. 1. — Serullas, Annal. de chim. et phys. [2.] T. XXXIX, p. 152. — Pogg. Annal. Bd. XIV, S. 20. — Liebig, Handwörterbuch erste Aufl. Bd. I, S. 121.

es mit kaltem Wasser, und trocknet es im Vacuum über concentrirte Schwefelsäure.

Man erhält so ein dickflüssiges farbloses Liquidum, von aromatischem Geruch und ähnlichem kühlenden Geschmack. Specif. Gewicht 1,135 (Serullas). Es siedet erst bei hoher Temperatur, doch lässt es sich unverändert destilliren, wenn es frei von Wasser ist. In Weingeist und Aether ist es leicht löslich. Kalium behält darin bei gewöhnlicher Temperatur seinen Glanz, beim Erwärmen damit entsteht unter Anderem Schwefelkalium.

Beim Erwärmen mit Wasser scheidet sich ein leichtes Oel (Aetherol und Aetherin) auf der Oberfläche ab, während das Wasser Aetherschwefelsäure (vielleicht auch Isäthionsäure) gelöst enthält. In gleicher Weise verhält sich das Oel gegen wässerige Alkalien. Mit Mehrfach-Schwefelkalium in alkoholischer Lösung zusammengebracht, bildet es ein schwefelhaltiges Oel (Thialöl von Zeise) und ätherschwefelsaures Alkali.

Liebig giebt dem sogenannten ätherschwefelsauren Aetherol die Formel $2SO_3 + C_8H_9O = C_4H_4 + C_4H_5O . 2SO_3$, oder er hält es für eine Verbindung von wasserfreier Aetherschwefelsäure mit Aetherol. Seine Entstehung aus ätherschwefelsaurem Kali erklärt er durch die Gleichung:


$$\underbrace{3(KO . C_4H_5O . 2SO_3)}_{\text{Aetherschwefelsaures Kali}} + CaO =$$
$$3(KO . SO_3) + CaO . SO_3 + \underbrace{C_8H_9O . 2SO_3}_{\text{Aetherschwefelsaures Aetherol}} + \underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}}.$$

Vielleicht ist das schwere Weinöl nur ein Gemenge von neutralem schwefelsauren Aethyloxyd und Aetherol nebst Aetherin. *(J. L.) A. S.*

Aetherol, vierfach-schwefelsaures, syn. mit **Carbylsulphat** (s. Aethionsäure).

Aetheron nennt Marchand[1]) eine flüchtige bei 30°C. siedende entzündliche Flüssigkeit, vom Geruch des Sauerkohls, welche neben Weinöl bei der trockenen Destillation ätherschwefelsaurer Salze mit Kalk, aber in äusserst geringer Menge erhalten wird. Es ist leicht entzündlich und brennt mit schwach leuchtender Flamme, und mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether; näher ist es nicht untersucht. Dieses Product tritt nur in sehr geringer Menge auf; es rührt vielleicht nur von einer Unreinheit des Alkohols her, vielleicht von Fuselöl; dann wäre es wohl Amylen, welchem Körper es in den Eigenschaften jedenfalls nahe kommt. *Fe.*

Aetheroxalsäure, Weinoxalsäure, Aetherkleesäure, entdeckt von Mitscherlich[2]). Die Säure ist in freiem Zustande nicht bekannt, da sie sehr leicht in Oxalsäure und Alkohol zerfällt. Ihre Formel ist wahrscheinlich: $HO . C_4H_5O . C_4O_6$.

Versetzt man eine Lösung von Oxaläther in Alkohol mit so viel Kalihydrat (welches gleichfalls in absolutem Alkohol gelöst ist), als zur Sättigung der Hälfte der im Oxaläther vorhandenen Oxalsäure nothwendig ist, so schlägt sich das Kalisalz in krystallinischen Schuppen

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XV, S. 8. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XXXIII, S. 332.

nieder. Man wäscht den Niederschlag mit absolutem Alkohol, löst ihn hierauf in wässerigem Weingeist auf, welcher etwa beigemengtes oxalsaures Kali ungelöst zurücklässt, fällt durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure das Kali aus, und sättigt die filtrirte und hierauf mit Wasser verdünnte Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt. Beim Verdampfen im Wasserbade krystallisirt der ätheroxalsaure Baryt, aus dem man durch Zusatz von Schwefelsäure die Aetheroxalsäure in wässeriger Lösung darstellen kann. Die Säure zersetzt sich selbst beim Eindampfen der Lösung im Vacuum.

Aetheroxalsaure Salze. In ihren Verbindungen mit Basen ist die Säure beständiger; beim Kochen mit überschüssigem Kali zerfällt sie aber in oxalsaures Kali und Alkohol.

Das ätheroxalsaure Kali, $KO . C_4H_5O . C_4O_6$, dessen Darstellung oben angegeben wurde, verändert sich nicht bei 100°C. In Wasser ist es sehr leicht löslich, und schwierig wieder in Krystallen zu erhalten. In absolutem Alkohol löst es sich kaum, ziemlich leicht in wässerigem Weingeist.

Das Barytsalz und das Kalksalz krystallisiren aus ihrer syrupdicken wässerigen Lösung.

Versetzt man die Lösung des Kalisalzes mit Chlorcalcium und kocht, so fällt oxalsaurer Kalk nieder. In ähnlicher Weise scheidet sich aus einer Lösung des Kalisalzes, die mit schwefelsaurem Kupferoxyd, Kobaltoxydul, Manganoxydul oder Zinkoxyd versetzt wurde, beim Stehen oder schneller beim Kochen, das oxalsaure Salz des schweren Metalloxyds aus. Selbst die wässerige Säure zerfällt in Berührung mit Kupferoxyd in oxalsaures Kupferoxyd und Alkohol.

Als fünffach-gechlorte Aetheroxalsäure, $HO . C_4Cl_5O . C_4O_6$, lässt sich ein durch Zersetzung des fünffach-gechlorten Oxamethan erhaltenes Product betrachten (vergl. die Verwandlungen des oxalsauren Aethyloxyds). *(J. L.) A. S.*

Aetheroxamid oder Oxamethan syn. oxaminsaures Aethyloxyd (oxaminsaure Salze).

Aetheroxychlorkohlensäure syn. mit chlorkohlensaurem Aethyloxyd (s. bei Chlorkohlensäure).

Aetherphosphorige Säure (zweifach-phosphorigsaures Aethyloxyd). Entdeckt von Wurtz [1]). Formel: $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ HO \end{matrix}\right\} PHO_4$ (Wurtz) oder $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ HO \end{matrix}\right\} HO . PO_3$. Nach Berzelius: $2HO . PO_3 . HO + 2C_4H_5O . PO_3 . HO$.

Die Säure bildet sich bei der Einwirkung des Phosphorchlorürs (PCl_3) auf wasserhaltigen Alkohol: $PCl_3 + 2C_4H_6O_2 + 2HO = \left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ HO \end{matrix}\right\} PHO_4 + C_4H_5Cl + 2HCl$. Man setzt Phosphorchlorür tropfenweise zu Weingeist von 36° B., wobei man die Erhitzung durch beständiges Abkühlen von aussen möglichst vermindert, dampft das Gemisch anfangs an der Luft durch gelindes Erwärmen ein (wobei

[1]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. XVI, p. 218; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVIII, S. 72; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVI, S. 138.

Chloräthyl und Salzsäure entweichen), während man das weitere Abdampfen unter der Glocke der Luftpumpe neben Kalihydrat vornimmt Der syrupdicke Rückstand wird mit Wasser verdünnt, hierauf mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und der sich abscheidende phosphorigsaure Baryt durch Filtration von dem löslichen ätherphosphorigsauren Baryt getrennt. Durch Eindampfen im Vacuum erhält man den ätherphosphorigsauren Baryt aus der Lösung; zur weiteren Reinigung, namentlich von Chlorbarium, welches beigemengt sein kann, löst man den Rückstand in absolutem Alkohol, welcher den ätherphosphorigsauren Baryt aufnimmt und beim abermaligen Verdunsten im Vacuum rein abscheidet.

Die Säure, welche man aus dem Barytsalz durch verdünnte Schwefelsäure abscheiden kann, ist für sich nicht genauer bekannt; sie zerfällt sehr leicht in Alkohol und phosphorige Säure.

Die phosphorige Säure enthält im freien Zustande 2 Aeq. durch Oxyde vertretbares Wasser und 1 Aeq. nicht abscheidbares Wasser, in Verbindung mit PO_3. Das eine Aequivalent vertretbares Wasser ist in der ätherphosphorigen Säure durch Aethyloxyd vertreten, so dass in der Säure noch 1 Aeq. durch Oxyde vertretbares Wasser enthalten ist

(H. K.) A. S.

Aetherphosphorigsaure Salze. Die Salze sind neutral, beständiger als die freie Säure, doch bei Gegenwart von Wasser ziemlich leicht zersetzbar in Alkohol und phosphorigsaure Salze Man kennt die Salze nicht im krystallisirten Zustande, mit Ausnahme des Bleisalzes. Sie werden theils aus dem Barytsalz durch doppelte Zersetzung, theils direct aus der Säure dargestellt.

Aetherphosphorigsaurer Baryt: $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ Ba\,O \end{matrix}\right\} HO\,.\,PO_3$. Auf die oben beschriebene Weise dargestellt, erhält man ihn als weisse amorphe Masse, die sich leicht zerreiben lässt, an der Luft aber zerfliesst. Er löst sich in Alkohol, nicht in Aether, welcher ihn selbst aus der alkoholischen Lösung abscheidet. Bei der trockenen Destillation entweichen zuerst brennbare Producte, von der Zersetzung des Aethyloxyds herrührend, später Phosphorwasserstoffgas, während ein rother Rückstand hinterbleibt, der wesentlich phosphorsauren Baryt (nebst amorphem Phosphor?) enthält.

In trockenem Zustande hält sich das Barytsalz unverändert an der Luft. Aus der Lösung desselben krystallisirt bei längerem Stehen an der Luft saurer phosphorsaurer Baryt.

Aetherphosphorigsaures Bleioxyd: $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ PbO \end{matrix}\right\} HO\,.\,PO_3$. Man fällt aus der Lösung des Barytsalzes durch Schwefelsäure den Baryt aus und neutralisirt die Flüssigkeit mit kohlensaurem Bleioxyd. Beim Abdampfen der Lösung im Vacuum krystallisirt das Bleisalz in glänzenden, fettig anzufühlenden, luftbeständigen Schuppen. In Wasser und Alkohol ist es löslich, nicht in Aether. Die wässerige Lösung scheidet allmälig phosphorigsaures Bleioxyd ab.

Aetherphosphorigsaures Kali. Durch Fällen der Lösung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kali und Verdunsten des Filtrats im Vacuum hinterbleibt das Kalisalz als dicker, nicht krystallisirbarer Syrup.

Aetherphosphorigsaures Kupferoxyd. Wie das Kalisalz dargestellt, hinterbleibt es als blaue, welche, zerfliessliche Masse,

welche sich allmälig unter Ausscheidung von metallischem Kupfer zersetzt. (*H. K.*) *A. S.*

Aetherphosphorsäuren. Die dreibasische ${}_c$Phosphorphorsäure bildet mit Aethyloxyd zwei saure Verbindungen, welche sich ähnlich den übrigen Aethersäuren verhalten, und daher als Aetherphosphorsäuren bezeichnet werden. Die Säuren enthalten 1 Aeq. ${}_c$Phosphorsäure verbunden mit 1 oder 2 Aeq. Aethyloxyd, welches an die Stelle von 1 oder 2 Aeq. basisches Wasser getreten ist, so dass, verglichen mit den phosphorsauren Metalloxyden, diese Aethersäuren den sauren und den sogenannten neutralen Salzen (s. erste Aufl. Bd. VI, S. 340) entsprechen, und wir betrachten daher sie auch als ${}_c$Phosphorsäure, in welcher 1 oder 2 Aeq. basisches Wasser durch Aethyloxyd vertreten ist.

Berzelius[1]), welcher nur die saure Verbindung mit 1 Aeq. Aethyloxyd beschreibt, nimmt in derselben 1 Aeq. ${}_b$Phosphorsäure an, mit welcher das Aethyloxyd nicht als Basis, sondern als Paarling verbunden ist. Diese Ansicht stützt sich auf die der zweibasischen, aber nicht der dreibasischen Säure zukommende Eigenschaft, Eiweiss zu coaguliren; andererseits darauf, dass beim Kochen der Verbindung mit überschüssiger Kalilauge das Aethyloxyd nicht abgeschieden wird. — Mag auch der erstere Umstand der Ansicht von Berzelius günstig sein, so kann man doch aus dem Verhalten der Verbindung gegen Kali kein Argument hernehmen gegen die Vorstellung, dass die Aetherphosphorsäure Aethyloxyd als Basis enthalte, wenn man in den übrigen Aethersäuren eine solche Zusammensetzung annehmen will, da ja z. B. das ätherschwefelsaure Kali beim Kochen mit verdünnter Kalilauge auch nicht zersetzt wird. Im Ganzen ist die Ansicht von Berzelius weniger wahrscheinlich, und jedenfalls weniger einfach, als die andere Annahme.

Aetherphosphorsäure.

Weinphosphorsäure, Phosphorweinsäure, *Acide phosphovinique.* Diese Verbindung hat den sauren ${}_c$phosphorsauren Salzen entsprechend die Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\2HO\end{matrix}\right\}\cdot{}_cPO_5$; Berzelius bezeichnet sie $= 2HO \cdot {}_cPO_5 + C_4H_5O$.

Die Existenz einer bei Einwirkung von Phosphorsäure auf Alkohol entstehenden, der Aetherschwefelsäure ähnlichen Verbindung hatte Lassaigne[2]) zuerst angegeben; die Säure und ihre Salze wurden später von Pelouze[3]) und von Liebig[4]) genauer untersucht. Die Aetherphosphorsäure entsteht bei Einwirkung von Phosphorsäure auf Alkohol oder Aether, vorzugsweise bei Anwendung wasserhaltender Phosphorsäure, wasserfreie Phosphorsäure bildet neben dieser auch Biätherphosphorsäure (Vögeli). Ist die Phosphorsäure mit Wasser so verdünnt, dass ihr specifisches Gewicht 1,2 ist, so verändert sie den Alkohol oder Aether nicht mehr.

---

[1]) Lehrbuch d. Chem. 5. Aufl., Bd. V, S. 652. — [2]) Annal. de chim. et phys. [2.] T. XIII, p. 294. — [3]) Annal. de chim. et phys. [2.] T. LII, p. 37. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. VI, S. 129. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. VI, S. 149; Bd. XIII, S. 32.

Zur Darstellung der Aetherphosphorsäure vermischt man gleiche Theile von starkem 95procentigen Alkohol mit Phosphorsäure von dicker Syrupsconsistenz. Die sich dabei bis 80° C. von selbst erhitzende Mischung wird kurze Zeit auf dieser Temperatur erhalten, nach 24 Stunden mit dem siebenfachen Volumen Wasser vermischt und die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Nachdem durch Kochen der überschüssige Alkohol ausgetrieben und der aufgelöste doppelt-kohlensaure Baryt zersetzt ist, setzt sich der ätherphosphorsaure Baryt aus der noch heiss filtrirten Auflösung beim Erkalten krystallinisch ab.

Wird beim Mischen des Alkohols und der Phosphorsäure das Gemenge sorgfältig abgekühlt, so bildet sich auch Aetherphosphorsäure, aber in etwas geringerer Menge als beim Erhitzen der Flüssigkeit.

Die Säure wird auch erhalten durch Mischen von Aether mit möglichst concentrirter, wenigstens syrupdicker Phosphorsäure; das Gemenge erhitzt sich und muss stark abgekühlt werden, weil es sich sonst schwärzt. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich etwas Aether ab; die wässerige Flüssigkeit wird, wie angegeben, mit Baryt behandelt (Vögeli).

Durch Zersetzen des gelösten Barytsalzes mit Schwefelsäure erhält man eine verdünnte Lösung der reinen Aetherphosphorsäure, welche durch Abdampfen zuerst bei gelinder Wärme, hernach im Vacuum über Schwefelsäure concentrirt und zur Consistenz eines Oeles gebracht werden kann. Pelouze beobachtete, dass sich aus der sehr concentrirten Säure glänzende Krystalle absetzen, die jedoch durch Abkühlung bis — 22° C. nicht vermehrt werden konnten. Es wurde nicht ermittelt, ob es die krystallisirte Säure oder, was wahrscheinlicher ist, saurer ätherphosphorsaurer Baryt war, herrührend von einer kleinen Menge durch Schwefelsäure nicht ausgefällten Baryts.

Die Aetherphosphorsäure besitzt einen beissenden, sehr sauren Geschmack, röthet stark Lackmuspapier, ist geruch- und geschmacklos, in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich. Sie löst Zink und Eisen unter Entwickelung von Wasserstoff. Sie ist beständiger als die Aetherschwefelsäure; eine verdünnte Lösung verträgt anhaltendes Sieden und selbst Abdampfen bis zu einer gewissen Concentration ohne Zersetzung; in concentrirtem Zustande erwärmt, erleidet sie ebenfalls eine Zersetzung, giebt dabei anfangs Aether und Alkohol, hernach ölbildendes Gas mit etwas Weinöl aus, und hinterlässt Phosphorsäure mit Kohle gemengt. Bei gewöhnlicher Temperatur erhält sich die concentrirteste Säure auch im Vacuum unverändert. Die verdünnte Säure zersetzt die kohlensauren Salze mit Leichtigkeit, und löst Zink und Eisen auch in der Kälte unter Wasserstoffentwickelung auf. Sie coagulirt Eiweiss, gleichgültig ob sie durch Einwirkung der gewöhnlichen oder der vorher geglühten Phosphorsäure auf Alkohol dargestellt ist.

Aetherphosphorsaure Salze. Sie lassen sich entweder durch Neutralisation der freien Säure mit den kohlensauren Basen, oder durch doppelte Zersetzung ihres Barytsalzes mit den betreffenden schwefelsauren Salzen erhalten. Sie zeichnen sich vor den ätherschwefelsauren Salzen durch eine grössere Beständigkeit aus, und vertragen im trockenen Zustande selbst eine Temperatur von 200° C., ohne eine Zersetzung zu erleiden. Nach Pelouze erhalten sich die

meisten noch bei einer Temperatur unverändert, wobei Holz, Stärke und Weinsäure verbrennen. Beim stärkeren Erhitzen geben sie keinen Aether; aber mit Kalihydrat gemengt und bis zu einer gewissen Temperatur erhitzt, liefern sie Alkohol und Aether und hinterlassen ein basisches phosphorsaures Salz. — Die Salze der Alkalien und das Magnesiasalz sind in Wasser leicht löslich und schwer krystallisirbar; das Strontiansalz ist ebenfalls schwer zu krystallisiren und gleich dem Barytsalz in heissem Wasser weniger löslich als in warmem. Eine Auflösung des Barytsalzes bringt in den wässerigen Lösungen von Mangan- und Eisenchlorür, sowie von Eisen-, Nickel-, Platin-, Gold- und Kupferchlorid keine Fällungen hervor, aber mit Zinnchlorür, mit Quecksilber-, Silber- und Bleisalzen erzeugt es mehr oder weniger schwer lösliche, in Säuren lösliche Niederschläge von ätherphosphorsauren Metalloxyden.

Aetherphosphorsaurer Baryt, $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ 2\,BaO \end{matrix}\right\} \cdot {}_cPO_5 + 12\,HO$, auf die bei der Aetherphosphorsäure angegebene Weise erhalten, krystallisirt in farblosen glänzenden geraden rhombischen Säulen, welche sehr kurz sind und durch Abstumpfung der scharfen Kanten in sechsseitige Tafeln übergehen. Das Salz schmeckt bitter salzig; es ist bei 40° C. am löslichsten, in kälterem wie in heisserem Wasser ist es weniger löslich. 100 Theile Wasser lösen bei 0° C. = 3,4 Thle., bei 20° C. = 6,7 Thle., bei 40° C. = 9,3 Thle., bei 50° C. = 8,0 Thle., bei 80° C. = 4,5 Thle., bei 100° C. = 2,8 Thle. krystallisirtes Salz. Weingeist und Aether lösen das Salz nicht und fällen es aus der wässerigen Lösung.

Das krystallisirte Salz verwittert an der Luft langsam, bei 120° C. verliert es alles Krystallwasser; das trockene Salz zieht begierig Feuchtigkeit an. Es bleibt bei 200° C. noch unverändert, stärker erhitzt, zersetzt es sich.

Aetherphosphorsaures Bleioxyd, $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ 2\,PbO \end{matrix}\right\} \cdot {}_cPO_5$, schlägt sich beim Vermischen einer Auflösung des Barytsalzes mit essigsaurem Bleioxyd als weisses krystallinisches Pulver ohne Krystallwasser nieder. Es ist unter allen Salzen das schwerlöslichste.

Aetherphosphorsaures Kali. Es ist gleich dem Natronsalze in Wasser äusserst löslich, schwer krystallisirbar und leicht zerfliesslich. Beim Erhitzen schmilzt es in seinem Krystallwasser.

Aetherphosphorsaurer Kalk: $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ 2\,CaO \end{matrix}\right\} \cdot {}_cPO_5 + 4\,HO$. Beim Vermischen der wässerigen Lösung des Barytsalzes mit Chlorcalciumlösung schlägt es sich in glänzenden, glimmerartigen Blättchen nieder, ist schwierig in reinem, aber leicht in saurem Wasser löslich.

Aetherphosphorsaures Silberoxyd gleicht sehr dem Kalksalz und enthält wie dieses Krystallwasser.

Aetherphosphorsaurer Strontian. Das Salz ist schwierig in Krystallen zu erhalten; diese enthalten Wasser; sie lösen sich in merkbar grösserer Menge in kaltem als in heissem Wasser; Alkohol fällt es aus dieser Lösung.

Biätherphosphorsäure.

Dieses saure phosphorsaure Aethyloxyd ist 1849 von Vögeli[1]) entdeckt und untersucht; seine Formel ist: $\left.\begin{matrix}2\,C_4H_5O \\ HO\end{matrix}\right\} \cdot cPO_5$. Die Säure bildet sich bei der langsamen Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Aether oder wasserfreien Alkohol; ob sie auch bei der Behandlung der Säure mit starkem wasserhaltenden Alkohol entsteht, ist zweifelhaft. Selbst bei der Anwendung von absolutem Weingeist bildet sie sich nicht in grosser Menge; im günstigsten Falle ward von 5 Thln. wasserfreier Phosphorsäure 1 Thl. biätherphosphorsaures Bleisalz erhalten.

Zur Darstellung der Biätherphosphorsäure bringt man eine Schale mit wasserfreier Phosphorsäure unter eine Glasglocke neben eine Schale mit absolutem Alkohol, wobei die Säure langsam zerfliesst. Die zerflossene Masse wird mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt und das Filtrat bei gelinder Wärme eingedampft; aus der concentrirten Flüssigkeit krystallisirt dann zuerst ätherphosphorsaures Bleioxyd; die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit wird, wenn sie sauer geworden ist, wieder mit kohlensaurem Bleioxyd neutralisirt und dann weiter eingedampft; aus der concentrirten Lösung scheidet sich nun das biätherphosphorsaure Bleioxyd in Form einer wawellitartigen Krystallmasse aus. Diese Verbindung wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, dann in Wasser gelöst, die Auflösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt, der Niederschlag abfiltrirt, und die Flüssigkeit unter der Luftpumpe eingedampft, wobei die Biätherphosphorsäure als eine dicke syrupartige, durchaus unkrystallinische Masse zurückbleibt. Da ein kleiner Theil der Biätherphosphorsäure sich beim Eindampfen zersetzt, so ist immer etwas Aetherphosphorsäure beigemengt. Beim Erhitzen zersetzt die Säure sich leicht, es zeigen sich stechend saure Dämpfe, zugleich bemerkt man aber auch den aromatischen Geruch von Phosphorsäureäther; bei Erhöhung der Temperatur findet endlich eine weitere Zersetzung der Masse unter Aufbrausen statt, und es bleibt Phosphorsäure zurück.

Von den biätherphosphorsauren Salzen, die leicht direct dargestellt werden, sind nur wenige untersucht.

Biätherphosphorsaures Bleioxyd: $\left.\begin{matrix}2\,C_4H_5O \\ PbO\end{matrix}\right\} \cdot cPO_5$. Das nach der oben angegebenen Weise dargestellte und gereinigte Bleisalz zeigt ein verschiedenes Ansehen je nach der verschiedenen Art der Darstellung. Aus einer wässerigen heiss gesättigten Lösung scheidet es sich beim Erkalten in dem Kaffeïn ähnlichen Krystallmassen ab; beim langsamen Verdunsten einer kalten wässerigen Auflösung bildet es schöne, oft messbare Krystallnadeln; aus einer warmen alkoholischen Lösung setzt es sich in seideglänzenden Nadeln ab. Das Salz ist weiss, von seideartigem Glanz; es löst sich schon in nicht viel kaltem, leichter noch in heissem Wasser auf, ziemlich leicht in verdünntem kalten Weingeist; in absolutem Alkohol ist es in der Kälte schwierig, leichter bei 40° C. löslich. Auf Wasser geworfen, zeigen die Krystalle des Bleisalzes eine tanzende Bewegung. In der Wärme nehmen sie bei

[1]) Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. LXXV, S. 282. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 180. — Pharm. Centralbl. 1849, S. 129.

170° C. noch nicht an Gewicht ab; bei 180° C. schmilzt das Salz und erstarrt bei 175° C. zu einer krystallinischen Masse; über 180° C. zersetzt es sich unter Bildung von Phosphorsäureäther (s. d. Art. bei Phosphorsaure Salze) und ätherphosphorsaurem Bleioxyd; wird es an der Luft stärker erhitzt, so entweichen neben brennbaren Gasen auch Dämpfe von Phosphorsäure.

Biätherphosphorsaurer Kalk: $\left.\begin{matrix}2\,C_4H_5O\\CaO\end{matrix}\right\}\cdot cPO_5$. Dieses Salz kann aus der freien Säure durch Sättigen mit kohlensaurem Kalk, oder durch Zersetzung des in Alkohol gelösten Bleisalzes mit einer alkoholischen Lösung von Chlorcalcium und Verdampfen des Filtrats erhalten werden. Aus der weingeistigen Lösung krystallisirt es beim Abdampfen in Nadeln; beim Umkrystallisiren aus Alkohol wird es in seideglänzenden, lockeren Krystallmassen wie das Bleisalz erhalten. Es ist wasserfrei, leicht in Wasser und in wässerigem Weingeist, weniger leicht in reinem Alkohol löslich. Beim Erhitzen wird es zersetzt.

Die übrigen Salze der Biätherphosphorsäure sind nicht genauer untersucht, sie können durch Sättigen der freien Säure oder durch doppelte Zersetzung des Bleisalzes leicht dargestellt werden.

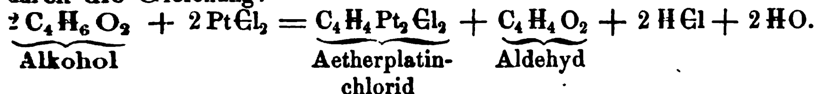
Das Barytsalz krystallisirt in Nadeln oder Blättern, ist leicht löslich in Wasser und in verdünntem Alkohol.

Das Kupfersalz krystallisirt nicht; die biätherphosphorsaure Magnesia schwierig; das Nickelsalz krystallisirt leicht in Wasser haltenden Blättchen; alle diese Salze sind leicht löslich (Vögeli). *Fe.*

Aetherplatinchlorid (entzündliches, verpuffendes Chlorplatin, Chlorplatin-Vine, Aetherinplatinsäure, *Acide éthylchloroplatinique*). Von Berzelius schon früher beobachtet, von Zeise [1]) aber zuerst untersucht.

Product der Einwirkung von Platinchlorid auf Alkohol. Formel (wahrscheinlich) $C_4H_4Pt_2Cl_2$.

Die Entstehung des Aetherplatinchlorids lässt sich ausdrücken durch die Gleichung:



$$\underbrace{2\,C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}} + 2\,PtCl_2 = \underbrace{C_4H_4Pt_2Cl_2}_{\text{Aetherplatinchlorid}} + \underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd}} + 2\,HCl + 2\,HO.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung löst man 1 Thl. Platinchlorid (möglichst frei von Platinchlorür) in 10 Thln. Weingeist von 0,823 specif. Gewicht, dampft die Lösung bei gelinder Wärme, wobei leicht Spritzen und Stossen stattfindet, auf $^1/_6$ ihres ursprünglichen Volumens ein, und filtrirt von dem schwarzen Absatz, welcher sich in mehr oder weniger grosser Menge gebildet hat. Das klare Filtrat wird völlig zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit kaltem Wasser behandelt. Es bleibt hierbei eine braune, schleimige Materie ungelöst; die gelbbraune Lösung wird im Vacuum verdunstet, der Rückstand nochmals in Wasser gelöst, und nachdem durch Filtration geringe Mengen eines braunen Stoffes abgeschieden sind, dampft man im Vacuum neben Kalihydrat ein.

In reinerem Zustande erhält man denselben Körper durch Abschei-

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. XXI, S. 497 u. 542; Bd. XL, S. 284; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIII, S. 1.

dung aus der Salmiakverbindung desselben. Die concentrirte wässerige Lösung des Aetherplatinchlorid-Salmiaks wird zu Abscheidung des Salmiaks mit einer concentrirten Lösung von Platinchlorid versetzt. Die von dem niederfallenden Platinsalmiak abfiltrirte Lösung verdunstet man im Vacuum, anfangs über Schwefelsäurehydrat allein, später über Schwefelsäure und Kalihydrat. Der Rückstand enthält neben Aetherplatinchlorid etwas Platinsalmiak, sowie gewöhnlich überschüssig zugesetztes Platinchlorid; man zieht letzteres mit wenig kaltem Wasser aus, löst alsdann den Rückstand in lauwarmem Wasser und filtrirt vom ungelösten Platinsalmiak; durch Eindampfen im Vacuum erhält man das Aetherplatinchlorid in möglichst reinem Zustande.

Es ist eine gummiartige, blass citronengelbe Materie, die in Wasser und Alkohol löslich ist. An der Luft wird es nicht feucht, im Lichte braun oder schwarz. Für sich erhitzt entwickelt es Salzsäure und Kohlenwasserstoff und hinterlässt einen schwarzen Rückstand, der beim Erhitzen an der Luft verglimmt und metallisches Platin hinterlässt.

Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es noch vor dem Glühen mit Flamme und hinterlässt metallisches Platin.

Die wässerige Lösung reagirt sauer und verändert sich beim Erwärmen leicht. Beim Kochen trübt sie sich schnell, scheidet fast alles Platin in metallischem Zustande ab, unter Entwickelung von Salzsäure und brennbarem Gas, ohne dass Alkohol oder Aether frei wird. Zusatz von viel Salzsäure hindert jedoch die Abscheidung von Platin. Durch salpetersaures Silberoxyd wird nur ein Theil des Chlors aus der Lösung gefällt, denn das Filtrat, welches überschüssig zugesetztes Silber gelöst enthält, scheidet beim Stehen einen schwarzen Platinabsatz und Chlorsilber ab.

Metallisches Kupfer und Quecksilber scheiden Platinschwarz aus der Lösung ab.

Eigenthümlich ist die Zersetzung durch Kali. Die mit überschüssiger Kalilauge vermischte wässerige Lösung bildet beim Stehen allmälig einen braungelben, schleimigen Absatz, der jedoch nicht die ganze Menge des Platins enthält. Erwärmt man die mit Kali versetzte wässerige Lösung sogleich, so entweicht ein Gas von talgähnlichem Geruch, und es scheidet sich ein schwarzes Pulver ab, welches, in trockenem Zustande erhitzt, heftig verpufft. Dasselbe wird auch beim Erwärmen mit Magnesia erhalten.

Dieser verpuffende Platinabsatz, welcher gewöhnlich mit etwas metallischem Platin gemengt erhalten wird, entsteht noch auf verschiedenen anderen Wegen. So erhält man einen Körper von denselben Eigenschaften bei der Gewinnung des Aetherplatinchlorids, und zwar um so reichlicher, je mehr Platinchlorür die Platinlösung enthielt. Auch beim Kochen von Platinchlorür mit Weingeist von 0,816 specif. Gewicht bildet sich verpuffender Platinabsatz.

Beim Erhitzen für sich verpufft das trockene schwarze Pulver unter Funkensprühen und mit Knall. Legt man dasselbe auf mit Weingeist befeuchtetes Papier, so tritt bald eine schwache Explosion ein und der Weingeist entzündet sich gewöhnlich. Mit Luft gemengtes Wasserstoffgas wird durch das Pulver entzündet. Bei längerem Aufbewahren vermindert sich das Vermögen, beim Erhitzen zu verpuffen, aber es behält die Eigenschaft, den Weingeist zu entzünden. Durch

Waschen mit Wasser verändert sich das Pulver; selbst bei Anwendung von gekochtem Wasser entwickeln sich Gasblasen.

Gmelin vermuthet, dass der verpuffende Platinabsatz Sauerstoff enthalte, und nach der Formel $C_4H_4Pt_2O_2$ zusammengesetzt sei; vielleicht enthält er ausser metallischem Platin wesentlich nur Platinoxyd.

Das Aetherplatinchlorid wird in wässeriger Lösung von Schwefelwasserstoff unter Gasentwickelung und Bildung eines erst gelben, hierauf sich schwärzenden Niederschlages zersetzt. Die Lösung enthält nur Salzsäure und etwas Chlorplatin.

Aetherplatinchlorid-Verbindungen. Eine wässerige Lösung von Aetherplatinchlorid (oder dessen Verbindungen mit Salmiak oder Chlorkalium) giebt mit überschüssigem Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak versetzt einen voluminösen hellgelben Niederschlag von Aetherplatinchlorid-Ammoniak: $C_4H_4Pt_2Cl_2 + NH_3$. Derselbe schwärzt sich im Lichte, besonders an der Luft, doch auch unter Wasser. In Wasser löst er sich nur wenig, etwas mehr in Alkohol. Kali entwickelt daraus Ammoniak. Salzsäure färbt ihn dunkler gelb und löst ihn alsdann zu Aetherplatinchlorid-Chlorammonium.

Aetherplatinchlorid-Chlorammonium (entzündlicher Platinsalmiak): $NH_4Cl + C_4H_4Pt_2Cl_2 + 2\,HO$. Man erhält dasselbe durch Vermischen der Lösung von Aetherplatinchlorid mit Salmiaklösung und Eindampfen zur Krystallisation. Hierzu kann man auch die unreine Lösung von Aetherplatinchlorid benutzen, welche man direct durch Erhitzen von Platinchlorid mit Alkohol erhalten hat. Nach Zeise wendet man auf 100 Thle. Platinchlorid etwa 18 Thle. Salmiak an. Die Lösung wird auf ein Drittel eingedampft; die beim Erkalten entstehenden braunen Krystalle trennt man von der Mutterlauge und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser, wobei man im Vacuum eindampft.

Das Doppelsalz bildet citronengelbe, durchsichtige, glänzende, oft $^1/_2$ Zoll lange, schiefe rhombische Säulen, die an der Luft und im Lichte sich schwärzen. Bei 100° C., sowie im Vacuum, verlieren sie 2 Aeq. Krystallwasser. Sie lösen sich in weniger als 5 Thln. kaltem Wasser, schwieriger in Weingeist. Die wässerige Lösung zeigt beim Erhitzen oder auf Zusatz von Kali dieselben Erscheinungen wie das Aetherplatinchlorid. Durch Platinchlorid wird Platinsalmiak abgeschieden.

Aetherplatinchlorid-Chlorkalium (entzündliches Platinkalisalz): $KCl + C_4H_4Pt_2Cl_2 + 2\,HO$. Zur Darstellung desselben verdünnt man die unreine Lösung des Aetherplatinchlorids mit Wasser, filtrirt von dem Platinabsatz und setzt gepulvertes Chlorkalium zu (ein Viertel von der Menge des angewendeten Platinchlorids). Die Lösung wird ähnlich, wie bei der vorhergehenden Verbindung angegeben, behandelt. Das Salz krystallisirt in citronengelben, durchsichtigen, glänzenden, schief rhombischen Säulen (Neigung der Flächen der rhombischen Säule: 103° 58′, der Endfläche 112° 5′). Es schmeckt anhaltend schrumpfend und metallisch. Es verwittert in trockener Luft, schneller im Vacuum, und verliert bei 100° bis 160° C. im trockenen Luftstrome das Krystallwasser vollständig (2 Aeq.). Dem Licht ausgesetzt überzieht es sich mit einer schwarzen Rinde. Es löst sich in 5 Thln. lauwarmen Wassers, weniger leicht in Weingeist.

Beim Erhitzen für sich zersetzt es sich bei 200° C. unter Entwickelung von 2 Vol. Chlorwasserstoffgas auf 1 Vol. brennbares Gas,

ohne sich aufzublähen, und hinterlässt eine graue Masse, etwas Platinchlorid-Kalium enthaltend. Durch Behandlung mit Chlorgas in der Wärme erhält man Anderthalb-Chlorkohlenstoff und salzsaures Gas. In der wässerigen Lösung entwickeln Chlor, Brom und Jod einen Aethergeruch; durch Einleiten von Wasserstoffgas fällt aus der wässerigen Lösung metallisches Platin nieder. Gegen salpetersaures Silberoxyd, Ammoniak und Kali verhält sich die Lösung des Salzes wie die des Aetherplatinchlorids. Beim Kochen zersetzt sich die Lösung, doch hindern Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure, sowie auch, wie es scheint, überschüssiges Chlorkalium die Zersetzung.

Aetherplatinchlorid-Chlornatrium. Dasselbe krystallisirt schwieriger als die vorhergehenden Salze; in Weingeist ist es ziemlich schwer löslich, leichter bei Zusatz von Säuren.

Die nähere Constitution des Aetherplatinchlorids ist noch sehr zweifelhaft. Vielleicht enthält es Acetylwasserstoff mit Platinchlorid. Malaguti vermuthete, dass es Acetyloxyd neben Platinchlorid enthalte; da der Körper nach Zeise aber sauerstofffrei ist, so kann man Acetyloxyd nicht darin annehmen. Man kann dasselbe als Verbindung von Platinchlorid mit Aethyl ansehen, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Platin vertreten ist, oder in Formeln: $C_4 \left.\begin{matrix} H_4 \\ Pt \end{matrix}\right\} + Pt\,Cl_2$; oder als eine Verbindung von Platinchlorür mit einem anderen Chlorid: $C_4 \left.\begin{matrix} H_4 \\ Pt \end{matrix}\right\} Cl + Pt\,Cl$. Da nicht sämmtliches Chlor durch Silberlösung abgeschieden wird, so wird dasselbe einen Bestandtheil des Radicals ausmachen und man könnte die Formel der Verbindung vielleicht $C_4 H_4 Pt Cl + Pt Cl$ schreiben. *(J. L.) A. S.*

Aether pyrolignicus nannte Taylor 1822 den (unreinen) Holzgeist, welchen er bei der trockenen Destillation von Holz erhalten hatte, den er übrigens nicht näher untersuchte.

Aethersäure syn. für **Aldehydsäure** oder **acetylige Säure**.

Aetherschleimsäure: $\left.\begin{matrix} C_4 H_5 O \\ H\ O \end{matrix}\right\} C_{12} H_8 O_{14}$. Entdeckt von Malaguti [1]). Die Säure entsteht bei der Zersetzung des nicht völlig reinen schleimsauren Aethyloxyds in wässeriger Lösung. Es gelang Malaguti nicht immer, diese Zersetzung einzuleiten; aber gewöhnlich trat sie freiwillig ein. Die Flüssigkeit nahm eine saure Reaction an und beim Eindampfen hinterblieb ein Rückstand, der wesentlich aus Aetherschleimsäure bestand, verunreinigt mit etwas Schleimsäure und schleimsaurem Aethyloxyd. Durch Behandlung mit Alkohol zieht man letzteres aus, und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus kochendem Wasser um.

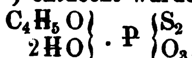
Die Aetherschleimsäure krystallisirt in weissen, asbestartigen Prismen. Sie ist in Wasser ziemlich leicht löslich, wenig in Alkohol. Sie schmilzt bei 190°C., erleidet dabei eine Veränderung, insofern die geschmolzene Masse beim Erkalten glasartig wird; nach einiger Zeit wird sie weich und undurchsichtig.

[1]) Compt. rend. T. XXII, p. 857.

Das ätherschleimsaure Ammoniumoxyd, $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\NH_4O\end{matrix}\right\}C_{12}H_8O_{14}$, entsteht durch Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf die freie Säure, welche sich dabei erhitzt. In Wasser ist es sehr löslich, geschmacklos, von schwach saurer Reaction. Mit Baryt-, Strontian-, Blei-, Kupfer- und Silber-Salzen giebt die wässerige Lösung Niederschläge, die sich in Essigsäure leicht lösen. In Chlorcalciumlösung erfolgt nur eine geringe Trübung, in Zink- und Manganlösung keine Fällung.

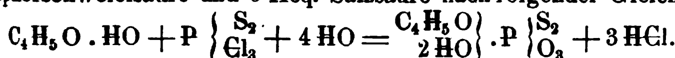
Beim Kochen mit Silberoxyd entweicht Kohlensäure, und es scheidet sich ein schwarzer Niederschlag aus, der beim gelinden Erhitzen explodirt. *(H. K.) A. S.*

Aetherschwefelphosphorsäure. Die der Phosphorsäure analoge Schwefelphosphorsäure $P\left\{\begin{matrix}S_2\\O_3\end{matrix}\right.$ bildet mit Aethyloxyd eine der Aetherphosphorsäure entsprechende Aetherschwefelphosphorsäure, welche 1847 von Cloez[1]) entdeckt wurde. Ihre Formel ist:



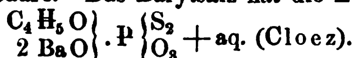
$$\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\2HO\end{matrix}\right\}.P\left\{\begin{matrix}S_2\\O_3\end{matrix}\right.$$

Diese Säure entsteht durch Einwirkung von Phosphorschwefelchlorid auf wasserhaltigen Alkohol. Hierbei bilden sich aus 1 Aeq. Phosphorschwefelchlorid 1 Aeq. Alkohol und 4 Aeq. Wasser, 1 Aeq. Aetherphosphorschwefelsäure und 3 Aeq. Salzsäure nach folgender Gleichung:



$$C_4H_5O.HO + P\left\{\begin{matrix}S_2\\Cl_3\end{matrix}\right. + 4HO = \left.\begin{matrix}C_4H_5O\\2HO\end{matrix}\right\}.P\left\{\begin{matrix}S_2\\O_3\end{matrix}\right. + 3HCl.$$

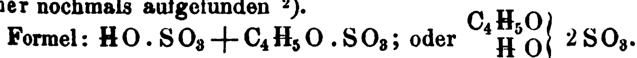
Durch Sättigen der sauren Lösung mit kohlensaurem Baryt, Kalk, Strontian etc. erhält man die entsprechenden löslichen und krystallisirbaren Salze der Säure. Das Barytsalz hat die Zusammensetzung:



$$\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\2BaO\end{matrix}\right\}.P\left\{\begin{matrix}S_2\\O_3\end{matrix}\right. + aq.\ (Cloez).$$

Das Kali- und Natronsalz wird auch direct erzeugt durch Zusammenbringen einer alkoholischen Lösung von Kali oder Natron mit Phosphorschwefelchlorid. Sie sind in Wasser leicht löslich. *(H. K.) Fe.*

Aetherschwefelsäure (Aethyloxydschwefelsäure, Schwefelweinsäure, Weinschwefelsäure, doppeltschwefelsaures Aethyloxyd, *Acide sulfovinique*). Von Dabit 1800 in dem Rückstande von der Aetherbereitung entdeckt, später (1819) von Sertürner nochmals aufgefunden[2]).



Formel: $HO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3$; oder $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}2SO_3$.

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXIV, p. 388.

[2]) Literatur: Dabit, Annal. de chim. T. XXXIV, p. 300; T. XLIII, p. 101. — Sertürner, Gilb. Annal. Bd. LX, S. 53; Bd. LXIV, S. 67. — Hennel, Phil Mag. 1826, p. 240; 1828, p. 365. — Serullas, Annal. de chim. et phys. T. XXXIX, p. 153. — Dumas u. Boullay, Annal. de chim. et phys. T. XXXVI, p. 300. — Liebig u. Wöhler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. I, S. 37. — Liebig, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIII, S. 27. — Marchand, Pogg. Annal. Bd. XLI, S. 595. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIV, S. 122. — Millon, Annal. de chim. et phys. [3.] T. XIX, p. 227. — Berthelot, Compt. rend. T. XXXVI, p. 1098. — Rammelsberg, Krystallographische Chemie, S. 392. — Schabus, Bestimmung der Krystallgestalten in chemischen Laboratorien erzeugter Producte. — Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 560.

Die Säure bildet sich beim Zusammenkommen von Weingei: Aether oder ölbildendem Gas mit concentrirter Schwefelsäure, ferne neben Isäthionsäure bei der Zersetzung des schwefelsauren Aethyloxy mit Wasser, und endlich neben Weinöl bei gelindem Erwärmen d sogenannten schweren Weinöls mit Wasser. Nach Versuchen v Millon bildet sich bei 0°C. in einer Mischung von Alkohol u Schwefelsäurehydrat keine Aetherschwefelsäure, aber dies geschie nach und nach bei einer Temperatur von 10° bis 15°C., schneller, wenigen Stunden, bei 30° bis 35°C. und beim Erhitzen im Wasserba selbst in wenigen Minuten.

Um die Aetherschwefelsäure darzustellen, mischt man gleicl Theile concentrirte Schwefelsäure und starken oder selbst absolut Alkohol, erhitzt die Mischung bis etwa 100°C., lässt sie am best noch 24 Stunden in der Wärme stehen, verdünnt hierauf mit Wasse sättigt mit kohlensaurem Baryt oder kohlensaurem Bleioxyd, filtrirt vo ausgeschiedenem schwefelsauren Salz und verdampft die Lösung vo sichtig zur Krystallisation. Die wieder aufgelösten Krystalle zerset man durch eine genau getroffene Menge verdünnter Schwefelsäure ode bei Anwendung des Bleisalzes besser durch Schwefelwasserstoffga und dampft das Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure oder Chlor calcium ein, da die Säure beim Erhitzen leicht zersetzt wird. Die so erhaltene, möglichst concentrirte Säure ist eine wasserhelle, ölige, seh sauer schmeckende Flüssigkeit von 1,315 bis 1,317 specif. Gewicht be 16°C.; sie enthält alsdann nach der Analyse von Marchand ausser den Hydratwasser kein Wasser mehr. Bei längerem Stehen im Vacuum übe Schwefelsäure wird die Säure zersetzt. Die verdünnte Säure zersetz sich bei längerem Stehen in Alkohol und Schwefelsäure, schneller ge schieht dies beim Kochen. Die concentrirte Säure zersetzt sich bein Erhitzen in Aether und Schwefelsäure (Sertürner und Hennel) Nach Graham zersetzt sich die Säure beim Erhitzen mit Wasser au 150°C. in Alkohol und Schwefelsäure. Salpetersäure und Chlor zer legen die Säure beim Erhitzen. Sie ist in Wasser und Alkohol in je dem Verhältniss löslich, nicht in Aether. Beim Erhitzen mit Alkohol auf 130° bis 140°C. zerfällt sie in Aether und Schwefelsäure:



$$\underbrace{C_4H_5O.SO_3 + HO.SO_3}_{\text{Aetherschwefelsäure}} + \underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{2\,C_4H_5O}_{\text{Aether}} + 2\,HO.2SO_3$$

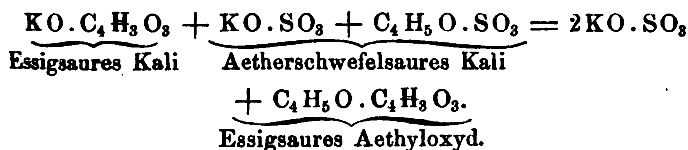
(J. L.) A. S.

Aetherschwefelsaure Salze. Die Aetherschwefelsäure ist eine starke Säure, welche die Kohlensäure und schweflige Säure aus ihren Verbindungen austreibt und die Basen vollständig neutralisirt. Sie vereinigt sich nur in einem Verhältniss mit den Basen, ausgenommen mit Bleioxyd, mit dem sie auch ein basisches Salz bildet; saure Salze kennt man nicht. Die Salze sind theils wasserfrei, theils enthalten sie Krystallwasser, welches sie im Vacuum über Schwefelsäure verlieren, mit Ausnahme des Kupfer- und Silbersalzes, welche dabei nur die Hälfte abgeben. Auch beim Erhitzen auf 100°C. oder erst bei höherer Temperatur verlieren sie das Wasser, im letzteren Falle oft unter theilweiser Zersetzung. Die Salze sind alle leicht löslich in Wasser, leichter in warmem, einige auch in Alkohol, z. B. das Blei-, Kobalt-, Kupfer-, Mangan-, Natron-, Zinksalz; nur wenige, wie das Ammoniaksalz, sind in Aether löslich.

Die meisten ätherschwefelsauren Salze sind luftbeständig, einige sind jedoch leicht zerfliesslich, wie das Ammoniak-, Lithion-, Natron- und Zinksalz. Bei dem Auflösen in wenig Wasser bringen diese letzteren Salze eine bemerkliche Kälte hervor.

Man kann die Salze durch Sättigen der freien Säure mit den verschiedenen Oxyden oder kohlensauren Salzen darstellen, oder auch durch Zersetzung des Baryt- oder Bleioxydsalzes mit dem schwefelsauren Salz der betreffenden Base; die der Alkalien auch durch Zersetzung mit einem kohlensauren Salze. Bedient man sich der Zersetzung des Kalksalzes durch ein schwefelsaures Salz, so kann man das Salz, wenn es in Alkohol löslich ist, von gleichzeitig aufgelöstem Gyps durch Versetzen der nicht zu verdünnten Lösung mit Weingeist trennen. Die verdünnte wässerige Lösung der Salze kann ohne Zersetzung gekocht werden, in concentrirter Lösung zersetzen sie sich dabei in sich verflüchtigenden Alkohol und zurückbleibende Schwefelsäure und schwefelsaures Salz. Die mit etwas Alkali oder kohlensaurem Alkali alkalisch gemachte Lösung der ätherschwefelsauren Erdalkalien und Alkalien verträgt ohne Zersetzung Kochhitze. Bei längerem Aufbewahren zersetzen sich einige Salze, am leichtesten das Strontiansalz, dann das Baryt-, Bleioxyd-, Eisenoxyd-, Manganoxydul-, Silberoxyd-, Thonerde-, Uranoxydsalz, während die anderen Salze noch nach 12 Jahren unverändert waren (Marchand).

Beim Erhitzen für sich geben die Salze mit Krystallwasser anfangs Aether und Alkohol, später schweres Weinöl, ölbildendes Gas, schweflige Säure, und es bleibt schwefelsaures Salz und etwas Kohle zurück. An der Luft erhitzt, verbrennen die ätherschwefelsauren Salze mit einer schwach bläulichen Flamme. Beim Erhitzen der Salze mit Schwefelsäurehydrat erhält man Aether, und bei Gegenwart von mehr Wasser Alkohol. Beim Erhitzen des ätherschwefelsauren Kalis mit Kalihydrat entwickelt sich nur Weingeist, beim Erhitzen mit gebrannten Kalk anfangs auch Weingeist, später aber auch schweres Weinöl und ölbildendes Gas. Bei der Destillation der ätherschwefelsauren Salze mit anderen Salzen, entweder in trockenem Zustande, oder in concentrirten Lösungen, bilden sich zusammengesetzte Aetherarten, und man bedient sich dieser Methode oft zur Darstellung der letzteren:



$$\underbrace{KO.C_4H_3O_3}_{\text{Essigsaures Kali}} + \underbrace{KO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3}_{\text{Aetherschwefelsaures Kali}} = 2KO.SO_3$$

$$+ \underbrace{C_4H_5O.C_4H_3O_3.}_{\text{Essigsaures Aethyloxyd.}}$$

Bei der Elektrolyse einer kalten concentrirten wässerigen Lösung eines ätherschwefelsauren Salzes unter Anwendung von Platinelektroden wird am negativen Pol die unorganische Base unter Wasserstoffentwickelung abgeschieden, während am positiven Pol freie Schwefelsäure neben Sauerstoff und Kohlensäure auftritt, und sich zugleich der Geruch nach Aldehyd zeigt. Ist der positive Pol eine amalgamirte Zinkplatte, so überzieht diese sich nach und nach mit einem Häutchen von ätherschwefelsaurem Zinkoxyd; hier bildet sich dann aber weder Aldehyd noch freie Schwefelsäure. Danach ist das Aethyloxyd in den ätherschwefelsauren Salzen wohl nicht als Base in gleiche Reihe mit Kali

u. s. w. zu stellen, sondern es ist inniger als diese Basen mit der Schwefelsäure verbunden (Guthrie[1]).

Aetherschwefelsaures Ammoniumoxyd: $NH_4O.SO_3 + C_4H_5O.SO_3$. Man stellt es durch Fällen der Lösung des ätherschwefelsauren Baryts, Kalks oder Bleioxyds mit kohlensaurem Ammoniak dar. Durch langsames Verdunsten erhält man grosse wasserhelle Krystalle, die sehr zerfliesslich sind und sich in Wasser leicht und unter starker Temperaturerniedrigung, die 10° bis 12° C. beträgt, lösen; auch in Weingeist und Aether sind sie, jedoch weniger leicht, löslich. Beim Erhitzen schmelzen die Krystalle bei 62° C., ohne an Gewicht zu verlieren, im Vacuum über Schwefelsäure erleiden sie auch keinen Verlust. Bei etwa 108° C. fängt das Salz an sich zu zersetzen, es entwickelt sich Alkohol, später auch Weinöl, Aether, Schwefelsäure und die Zersetzungsproducte des schwefelsauren Ammoniaks.

Aetherschwefelsaurer Baryt: $BaO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3 + 2aq$. Man erhält ihn durch Mischen gleicher Theile Schwefelsäurehydrat und Alkohol, Erhitzen bis 100° C., Verdünnen mit Wasser und Sättigen mit kohlensaurem Baryt. Die Lösung des ätherschwefelsauren Baryts filtrirt man von dem schwefelsauren Baryt ab und dampft sie bei niedererer Temperatur ein, wobei man das Salz in wasserhellen, glänzenden Tafeln oder Säulen erhält, welche 2 Aeq. Wasser enthalten, luftbeständig sind und einen brennenden Geschmack besitzen. Nach Rammelsberg gehören die Krystalle dem rhombischen, nach Schabus dem monoklinometrischen System an. Die Krystalle verlieren das Wasser leicht im Vacuum über Schwefelsäure, auch beim Erwärmen bis 50° C. in einem Strom trockener Luft. In Wasser ist das Salz leicht löslich, 100 Thle. krystallisirtes Salz lösen sich in 92 Thln. Wasser von 17° C., in Spiritus ist das Salz ebenfalls löslich, aber nicht in absolutem Alkohol, welcher ihm beim Kochen 1 Aeq. Wasser entzieht. Beim Erhitzen wird das Salz leicht zersetzt, bei 100° bis 110° C. bilden sich schweres Weinöl, Alkohol (nach Gay-Lussac und L. Gmelin), auch Essigäther, den aber Marchand nicht bestimmt wahrnehmen konnte, und ausserdem noch einige andere der gewöhnlichen Zersetzungsproducte. Beim Ueberleiten von Chlor über das etwas erwärmte Salz erhielten Liebig und Wöhler einen sich in Oeltropfen ausscheidenden Chlorkohlenstoff von durchdringendem Geruch, welcher die Augen heftig angriff. Erhitzt man, nach Berthelot, ätherschwefelsauren Baryt mit einer alkoholischen Ammoniaklösung in zugeschmolzenen Röhren, so bildet sich Aethylamin.

Marchand und auch Gerhardt fanden, dass wenn man die durch Kochen sauer gewordene Lösung des ätherschwefelsauren Baryts wieder mit Baryt sättigt und eindampft, sich die Lösung alsdann nicht mehr beim Kochen zerlegt, und man beim Eindampfen Krystalle von derselben Zusammensetzung, aber mit anderen Eigenschaften erhält.

Aetherschwefelsaures Bleioxyd. a) Neutrales Salz: $PbO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3 + 2aq$. Man erhält es durch Sättigen der reinen Aetherschwefelsäure oder des Gemisches derselben mit Schwefelsäure durch kohlensaures Bleioxyd und freiwilliges Verdunsten der klaren sauren Lösung in grossen wasserhellen Tafeln, die dem 2- und 2gliedrigen System anzugehören scheinen, und in Wasser und

[1]) Inaugural-Dissert. Marburg, 1855. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIX, S. 64.

Alkohol, nicht in Aether löslich sind. Die Krystalle enthalten 2 Aeq. (7,95 Proc.) Krystallwasser, welche sie im Vacuum über Schwefelsäure, sowie beim Erwärmen auf 30°C. an der Luft verlieren. Selbst beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen zerlegen sich die Krystalle in Aether, etwas Weinöl, schwefelsaures Bleioxyd und freie Schwefelsäure; daher rührt auch der angenehme Geruch, den dieses Salz beständig besitzt. Beim Erhitzen geben die Krystalle bei 80°C. zuerst Wasser aus, bei steigender Temperatur entweicht Aether, viel schweres Weinöl, später eine grosse Menge schweflige Säure und endlich etwas Schwefelsäure. b) Basisches Salz: $PbO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3 + PbO$. Man erhält es durch Digestion des neutralen Salzes, oder durch Sättigen der mit Wasser verdünnten Mischung von Weingeist und Schwefelsäure mit Bleioxydhydrat. Die Lösung reagirt neutral und giebt beim Eindampfen im Vacuum eine feste zusammenhängende Masse ohne Spuren von Krystallisation. Beim Abdampfen an der Luft wird die Lösung braun, die Farbe kann durch Thierkohle entfernt werden. Beim Stehen an der Luft scheidet sich kohlensaures Bleioxyd ab, bis die Hälfte des Bleioxyds als solches niedergeschlagen ist. Das Salz ist in 0,54 Thln. Wasser von 17° C. löslich, löst sich auch leicht in Weingeist, nicht in Aether. Das trockene Salz zieht leicht Wasser an, ist aber viel beständiger als das neutrale. Die Lösung des Salzes kann ziemlich stark gekocht werden, ohne dass sich schwefelsaures Bleioxyd ausscheidet. Bei vorsichtigem Erhitzen destillirt fast nur Alkohol und Weinöl.

Aetherschwefelsaures Bleioxyd-Ammoniak erhält man durch Uebersättigen des neutralen Bleioxydsalzes mit Ammoniak und Verdunsten des Filtrats, wobei Ammoniak entweicht und Bleioxyd sich niederschlägt, Ausziehen des Rückstandes mit Wasser und Eindampfen zur Krystallisation. Das Doppelsalz wird in dem margarinsauren Kali ähnlichen Schuppen erhalten.

Aetherschwefelsaures Eisenoxyd erhält man durch Auflösen von Eisenoxydhydrat in Aetherschwefelsäure. Es krystallisirt schwierig in gelben, wasserhaltigen, zerfliesslichen Tafeln, die sich an der Luft leicht zersetzen, und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Aetherschwefelsaures Eisenoxydul bildet sich unter Wasserstoffentwickelung beim Auflösen von Eisenfeilspänen in Aetherschwefelsäure, und wird beim Verdunsten in grünlichen, vierseitigen Prismen erhalten, die sich auch leicht an der Luft zersetzen.

Aetherschwefelsaures Kadmiumoxyd, $CdO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3 + 2HO$, bildet lange wasserhelle prismatische Krystalle, die das Krystallwasser im Vacuum über Schwefelsäure verlieren. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether.

Aetherschwefelsaures Kali: $KO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3$. Man erhält das Salz durch Zersetzen des ätherschwefelsauren Baryts oder Kalks mit kohlensaurem Kali, Eindampfen des Filtrats zur Krystallisation und mehrmaliges Umkrystallisiren. Auch die Lösung dieses Salzes zersetzt sich beim Kochen, welches man jedoch durch Zusatz einiger Tropfen Kali oder kohlensaures Kali verhindern kann, indem sie dann selbst durch heftiges Kochen, oder durch rasches Abdampfen auf freiem Feuer bis zur Syrupsconsistenz nicht zersetzt wird. Man erhält beim Eindampfen das Salz in glänzenden, fettig anzufühlenden Schüppchen; lässt man die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur ver-

dunsten, so erhält man grosse durchsichtige, tafelförmige Krystalle, welche, nach Rammelsberg, dem hexagonalen (rhomboëdrischen), nach Schabus dem monoklinometrischen System angehören. Die Krystalle sind wasserfrei, 100 Thle. lösen sich in 80 Thln. Wasser von 17° C.; an feuchter Luft zerfliessen sie, auch in Weingeist sind sie leicht löslich, nicht in absolutem Alkohol und in Aether. Im Vacuum über Schwefelsäure bleiben sie unverändert. Bei 100° C. fängt das Salz an sich zu zersetzen, ohne vorher zu schmelzen, unter Bildung von schwerem Weinöl, schwefliger Säure und brennbaren Gasen, die entweichen, während schwefelsaures Kali und Kohle zurückbleiben. Schmilzt man das ätherschwefelsaure Kali mit Kalihydrat zusammen, so bildet sich eine grosse Menge Alkohol, der Rückstand enthält nur schwefelsaures Kali. Beim Erhitzen mit wasserfreien Alkalien bildet sich neben Alkohol stets schweres Weinöl und ölbildendes Gas. Erhitzt man ein Gemisch von 20 Thln. ätherschwefelsaurem Kali, 5 Thln. Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser, so erhält man ganz reinen Aether. Da das ätherschwefelsaure Kali kein Krystallwasser enthält, so ist es besonders passend, um durch Erhitzen desselben mit anderen Salzen zusammengesetzte Aetherarten darzustellen (s. o. S. 237). Zu dem Ende ist es nicht nöthig das Salz chemisch rein zu haben, und man kann sich dasselbe hierzu in kurzer Zeit und in grosser Menge bereiten, indem man gleiche Theile starken Alkohol und Schwefelsäure in einer Porcellanschale auf die Weise mischt, dass man ersteren behutsam auf die Schwefelsäure giesst, auf der er als leichtere Flüssigkeit schwimmt, ohne dass eine merkbare Vereinigung und Erhitzung eintritt. Die beiden Flüssigkeitsschichten werden darauf mit einem Porcellanspatel durch rasche Bewegung unter einander gemischt, wobei sie sich bis circa 80° bis 100° C. erhitzen. Die nach dem Erkalten mit viel Wasser verdünnte, schwach gefärbte saure Flüssigkeit wird alsdann so lange mit Kalkmilch versetzt, als sie noch sauer reagirt, durch ein leinenes Tuch geseiht, und das Filtrat mit kohlensaurem Kali gefällt, bis die Lösung schwach alkalisch reagirt. Der grösste Theil des in Lösung befindlichen Kalisalzes lässt sich nach kurzem Stehen der milchigen Flüssigkeit in einem hohen cylindrischen Gefässe mit dem Heber abnehmen, worauf man den Rückstand auf ein leinenes Filter bringt, welches man nach einmaligem Auswaschem mit Wasser auspresst. Die vereinten Lösungen, welche nicht einmal klar zu sein brauchen, werden rasch eingekocht, wobei sich das durch Zersetzung des dem Kalksalze beigemengten Gypses entstandene schwefelsaure Kali allmälig niederschlägt. Noch ehe das im Wasser sehr lösliche ätherschwefelsaure Kali zu krystallisiren beginnt, wird die concentrirte Salzlauge von jenem abfiltrirt, und dann unter fleissigem Umrühren des krystallisirenden Liquidums weiter eingeengt, und zuletzt, wenn die Masse anfängt zähe zu werden, im Wasserbade zur Trockne gebracht (Millon[1]).

Aetherschwefelsaures Kali-Ammoniumoxyd, $NH_4O.SO_3 + C_4H_5O.SO_3 + 2(KO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3)$, erhält man aus einer Lösung von 7 Thln. ätherschwefelsaurem Kali und 6 Thln. ätherschwefelsaurem Ammoniak bei Selbstverdunstung in Krystallen, die leicht in Al-

[1]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. XIX, p. 228.

kohol und Wasser löslich sind, und beim Erhitzen auf 120° C. ausser den gewöhnlichen Producten auch Blausäure entwickeln.

Aetherschwefelsaurer Kalk: $CaO . SO_3 + C_4H_5O . SO_3 + 2 aq.$ Man stellt ihn auf die schon mehrmals angeführte Weise dar, scheidet die concentrirte Lösung von ausgeschiedenem Gyps durch nochmaliges Filtriren und erhält ihn beim Verdunsten in Schuppen, schwieriger in farblosen, durchsichtigen, luftbeständigen Krystallen, welche, nach Schabus, dem monoklinometrischen System angehören und dem ätherschwefelsauren Baryt isomorph sind. Ueber Schwefelsäure im Vacuum verlieren sie 2 Aeq. (11 Proc.) Wasser, eben so beim Erhitzen bis zu 80° C. 100 Thle. ätherschwefelsaurer Kalk lösen sich in 100 Thln. Wasser von 8° C., in 80 Thln. von 17° C., in 63 Thln. von 30° C., kochendes Wasser löst fast jede Menge davon auf. Alkohol entzieht dem Salze erst das Krystallwasser, worauf es sich, aber schwieriger als in Wasser, darin auflöst. In Aether ist das Salz unlöslich. Erhitzt man es bis 100° C., so erhält man nur Wasser, bei 110° C. erhält man ganz reinen Aether, erst bei höherer Temperatur erhält man schweres Weinöl und andere Producte; der Rückstand ist bei vorsichtiger Destillation frei von Kohle.

Aetherschwefelsaures Kobaltoxydul: $CoO . SO_3 + C_4H_5O . SO_3 + 2 aq.$ Grosse, dunkelrothe, luftbeständige Krystalle, leicht in Wasser und Alkohol löslich, welche das Krystallwasser bei 94° C. vollständig, im Vacuum über Schwefelsäure nur theilweise verlieren.

Aetherschwefelsaures Kupferoxyd: $CuO . SO_3 + C_4H_5O . SO_3 + 4 aq.$ Man erhält es durch Fällen des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd, oder durch Auflösen von kohlensaurem Kupferoxyd in freier Aetherschwefelsäure in blauen, achtseitigen Tafeln, welche luftbeständig, sehr leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich sind. Das Salz verliert im Vacuum über Schwefelsäure nichts, erst nach 6 bis 8 Wochen findet eine Gewichtsabnahme statt, während zugleich Weinöl ausgeschieden wird. Bis 100° C. erhitzt, verlieren die Krystalle ebenfalls kein Wasser; dies geschieht erst bei einer wenig höheren Temperatur, bei welcher zugleich Zersetzung stattfindet.

Aetherschwefelsaures Lithion: $LiO . SO_3 + C_4H_5O . SO_3 + 2 aq.$ Die Lösung krystallisirt im luftleeren Raum über Schwefelsäure leicht, die so erhaltenen grossen wasserhellen Krystalle zerfliessen an der Luft, lösen sich leicht in Wasser und Alkohol, und verlieren im luftleeren Raume 2 Aeq. (12 Proc.) Wasser.

Aetherschwefelsaure Magnesia, $MgO . SO_3 + C_4H_5O . SO_3 + 4 aq.$, wird am besten durch Fällen des Barytsalzes mit schwefelsaurer Magnesia erhalten. Quadratische Tafeln und vierseitige Prismen, die 4 Aeq. Krystallwasser enthalten, an der Luft verwittern, leicht in Wasser, nicht in Alkohol und Aether löslich sind. Bei 80° C. und ebenso bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 3 Tagen im Vacuum über Schwefelsäure verlieren die Krystalle 2 Aeq. (9,98 Proc.) Wasser. Bei 90° C. oder bei längerem Verweilen im Vacuum gehen auch die beiden anderen Wasseräquivalente weg.

Aetherschwefelsaures Manganoxydul: $MnO . SO_3 + C_4H_5O . SO_3 + 4 aq.$ Morgenrothe, sehr luftbeständige Tafeln, die 4 Aeq. (19,6 Proc.) Krystallwasser enthalten und leicht in Wasser und Alkohol löslich sind. Sie verlieren das Krystallwasser bei einer Temperatur

von 20° bis 23° C. im Vacuum über Schwefelsäure erst nach 8 bis 1 Wochen vollständig.

Aetherschwefelsaures Natron: $NaO.SO_3 + C_4H_5O.SO$ + 2 aq. Schwierig in wohl ausgebildeten Krystallen zu erhalten, d die Lösung leicht effloreseirt; man erhält es gewöhnlich in blumen kohlähnlichen Massen. Leicht zerfliesslich, 100 Thle. wasserfreies Sal lösen sich in 61 Thln. Wasser von 17° C. In Alkohol ist das Sal löslich, nicht in Aether. Aus der alkoholischen Lösung scheidet e sich beim Erkalten als Alkoholat ab, ebenso bei Zusatz von Aethe Wäscht man den krystallinischen Niederschlag schnell mit Aether al so bleibt wasserfreies Salz zurück. Die Krystalle des ätherschwefe sauren Natrons verlieren im Vacuum über Schwefelsäure die 2 Ae (9,31 Proc.) Wasser, ebenso beim Erhitzen bei 80° C. in einem trock nen Luftstrom. Bei etwa 86° C. schmelzen die Krystalle zu einer kla ren Flüssigkeit, bis 100° oder 108° C. erhitzt zersetzen sie sich ähnlic wie das Kalisalz. Das trockene Salz schmilzt nicht.

Aetherschwefelsaures Nickeloxydul: $NiO.SO_3 + C_4H_5O$ SO_3 + 2 aq. Körnige, grüne Krystalle, die ihre 2 Aeq. Krystallwasse wie das Kobaltsalz, schon bei 94° C. verlieren und sich ihm überhau ähnlich verhalten.

Aetherschwefelsaures Quecksilberoxyd. Man erhält e durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Aetherschwefelsäure und Ve dampfen der Lösung in einer lufthaltenden Glocke über Schwefelsäur als eine gelbliche Krystallmasse, die an der Luft sehr schnell zerfliess Krystallwasser zu enthalten scheint und sich auch in Alkohol löst.

Aetherschwefelsaures Silberoxyd: $AgO.SO_3 + C_4H_5O$ SO_3 + 2 aq. Kleine glänzende Krystallschuppen, die auch in Alk hol löslich sind, das Krystallwasser (2 Aeq. = 7,15 Proc.) selb in 48 Stunden im Vacuum über Schwefelsäure nicht verlieren, ebens nicht beim Erhitzen, ohne dass vollständige Zersetzung eintritt.

Aetherschwefelsaurer Strontian: $SrO.SO_3 + C_4H_5O.SO$ Durch Verdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhä man wasserfreie grosse Krystalle; die Lösung zersetzt sich beim K chen sehr leicht.

Aetherschwefelsaure Thonerde. Seine Lösung zersetzt sic beim Abdampfen schon bei gelinder Wärme, ebenso im Vacuum übe Schwefelsäure, hier jedoch weniger, wobei sie als eine gummiartig Masse erhalten wird, welche an der Luft feucht wird und zerfliesst.

Aetherschwefelsaures Uranoxyd. Wird durch Auflöse von Uranoxydhydrat in Aetherschwefelsäure erhalten. Die Lösun trocknet zu einer gelben Salzkruste ein, die sich bei 60° bis 70° C. ze setzt, nachdem sie Wasser abgegeben hat. Das Uranoxydulsal welches durch Fällen des Barytsalzes mit schwefelsaurem Uranoxyd erhalten wurde, bekommt man beim vorsichtigen Abdampfen, da di Lösung beim Kochen leicht zersetzt wird, als eine grünlich gelb Blumenkohl ähnliche, effloreseirte Masse, die Krystallwasser enthäl an der Luft zerfliesst und in Alkohol schwierig löslich ist.

Aetherschwefelsaures Zinkoxyd: $ZnO.SO_3 + C_4H_5O$ SO_3 + 2 aq. Man erhält das Salz leicht in grossen wasserhellen tafelförmigen Krystallen, die sich leicht in Wasser und Alkohol löse Die 2 Aeq. (11,03 Proc.) Krystallwasser verliert es beim Erwärme auf 50° bis 60° C., ebenso im Vacuum über Schwefelsäure. Bei läng

rem Verweilen im luftleeren Raum entwickelt sich Aether und es bleibt nur ein Gemenge von schwefelsaurem Zinkoxyd und Schwefelsäure zurück. *(H. K.) A. S.*

Aetherstearinsäure. Ob man das saure stearinsaure Aethyloxyd (s. Stearinsaure Salze) als eine Aethersäure bezeichnen kann, ist ungewiss, da man noch keine Salze mit diesem sauren Aether dargestellt hat.

Aethersulfokohlensäure[1]), Xanthogensäure (Zeise), Xanthinsäure, Xanthonsäure, Hydroxanthinsäure, Aethyloxyd-Bisulfocarbonat, kohlenschwefelsaures Aethyloxydhydrat (Liebig), saures Aethyl-Oxysulfocarbonat, *Acide sulfocarbovinique*, *Acide éthyl-disulfocarbonique*. Von Zeise (1822) entdeckt.

Formel: $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ HO \end{matrix}\right\} 2.CS_2 = HO.CS_2 + C_4H_5O.CS_2$.

Die Säure bildet sich beim Zusammenbringen von Schwefelkohlenstoff und Alkohol bei Gegenwart eines fixen Alkalihydrats, und wird aus dem entstandenen Alkalisalz durch stärkere Mineralsäuren abgeschieden.

Zur Abscheidung der freien Säure in möglichst reinem Zustande verfährt man in folgender Weise. Man versetzt äthersulfokohlensaures Kali in einem hohen cylindrischen, aussen auf 0°C. abgekühlten Gefäss mit einem Ueberschuss von mit 5 Thln. Wasser verdünnter und erkalteter Schwefelsäure (oder Salzsäure), schüttelt ein wenig, und fügt zu der milchigen Flüssigkeit ihr gleiches Volumen Wasser, ohne sie stark zu bewegen. Beim ruhigen Stehen scheidet sich die Aethersulfokohlensäure in ölartigen Tropfen auf dem Boden des Gefässes ab. Sobald die Flüssigkeit ganz klar geworden ist, versetzt man sie mit mehr Wasser, nimmt das schwere Oel mit einer Pipette weg und schüttelt es mit kaltem Wasser. Zuletzt wird die Säure durch Hinstellen über Chlorcalcium getrocknet und in gut schliessenden Flaschen an einem kühlen Ort aufgehoben.

Die reine Aethersulfokohlensäure ist ein fast farbloses Oel, das im Wasser untersinkt, ohne sich in bemerklicher Menge zu lösen, von eigenthümlichem, starkem, der schwefligen Säure ähnlichem Geruch und zusammenziehend saurem, dann bitterem und brennendem Geschmack. Sie röthet Lackmus, bleicht es aber bald darauf; sie ist leicht entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme. Sie zerlegt die kohlensauren Salze der Alkalien und Erdalkalien; aus Kupferoxydsalzen fällt sie gelbes sulfokohlensaures Kupferoxydul (daher der Name Xanthogensäure von ξανθος, gelb). Die Säure zersetzt sich sowohl in feuchtem als in trockenem Zustande sehr leicht, und zerfällt bei gelinder Wärme, schon bei 24°C., in Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Sie erhitzt sich hierbei, trübt sich und geräth ins Kochen. An der Luft, weniger schnell unter Wasser, überzieht sie sich mit einer undurchsichti-

[1]) Literatur: Zeise, Schweigger's Journ. Bd. XXXVI, S. 1 u. Bd. XLIII, S. 160. Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVI, S. 353. — Couërbe, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXI, p. 225; T. LXVIII, p. 170. Pogg. Annal. Bd. XXXV, S. 457. — Desains, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XX, p. 469. Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLII, S. 292. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 325. — Sacc, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LI, S. 345. — Debus, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 1; Bd. LXXV, S. 121; Bd. LXXXII, S. 255.

gen Rinde. Durch Schütteln mit lufthaltigem Wasser wird diese Zersetzung noch beschleunigt.

Die Aethersulfokohlensäure enthält die Elemente von 1 Aeq. Alkohol und 2 Aeq. Schwefelkohlenstoff; in derselben ist 1 Aeq. Wasserstoff vertretbar durch Metalle. In ihrer Zusammensetzung entspricht sie der Aetherkohlensäure, wenn man in letzterer 4 Aeq. Sauerstoff durch 4 Aeq. Schwefel vertreten denkt. Wegen der Ungewöhnlichkeit der Verbindungen von Sulfosäuren mit Sauerstoffbasen glaubte Berzelius[1]) die Zusammensetzung der Säure durch die verdreifachte Formel $(HO . C_4H_5O . 2CO_2) + 2(HS . C_4H_5S . 2CS_2)$ ausdrücken zu müssen, daher nannte er die Verbindung saures Aethyloxysulfocarbonat. Diese Ansicht hat jetzt nur noch historisches Interesse.

Kolbe nimmt in der Aethersulfokohlensäure eine Verbindung $C_4H_5O . C\left\{\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\right.$ als Paarling an, also die Aethyloxydverbindung eines hypothetischen Kohlenoxysulfids, wonach die theoretische Formel der freien Säure $C_4H_5O . C\left\{\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\right. + HS . CS_2$ sich schreiben lässt. Das Glied $C\left\{\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\right.$ ist zwar nicht im freien Zustande bekannt, aber die Existenz desselben durch die des Chlorkohlenoxyds und Carbamids wahrscheinlich gemacht. Bei der Einwirkung von Kali auf eine weingeistige Lösung von Schwefelkohlenstoff würde dieser Betrachtungsweise gemäss das Kali seinen Sauerstoff gegen die Hälfte des Schwefels von 1 Aeq. Schwefelkohlenstoff austauschen und dabei einerseits Schwefelkalium, andererseits die Verbindung $C\left\{\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\right.$ entstehen, wovon ersteres mit 1 Aeq. unverändertem Kohlensulfid, letzteres mit 1 Aeq. Aethyloxyd zusammentritt. Uebrigens lassen sich auch gegen diese Betrachtungsweise aus dem Verhalten der Aethersulfokohlensäure und ihrer Salze mehrfache Einwände entnehmen, namentlich sind die Verwandlungen ihres Kalisalzes durch Jod damit nicht in genügende Uebereinstimmung zu bringen (Kolbe).

Man kann endlich die Constitution der Säure durch die Schreibweise $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}S_2 + C_2O_2S_2$ versinnlichen, wonach sie sich als eine gepaarte Verbindung eines Kohlenoxysulfids darstellt. Jede dieser verschiedenen Anschauungsweisen entspricht gewissen Verwandlungen, welche die Säure erleidet, doch hat keine vor der anderen einen entschiedenen Vorzug. *(H. K.) A. S.*

Aethersulfokohlensaure Salze. Man gewinnt sie entweder durch Sättigen der freien Säure mit den Basen oder deren kohlensauren Salzen, oder auch durch doppelte Zersetzung aus dem Kalisalz.

Die äthersulfokohlensauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser und Alkohol löslich, und zeigen einen kühlenden pikanten Geschmack, mit einem Nachgeschmack nach Hepar. Die Salze der schweren Metalloxyde sind fast alle unlöslich.

Die Salze erleiden bei Einwirkung verschiedener Agentien mannigfache Zersetzungen und bilden sodann eine Menge neuer eigenthümlicher Producte. Bis jetzt sind besonders die Zersetzungen des

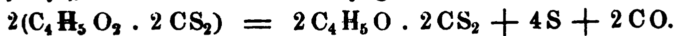
[1]) Lehrbuch d. Chem., 5. Aufl., Bd. V, S. 755.

Aethyloxydsalzes und die des Kalisalzes untersucht; es ist aber nicht zu bezweifeln, dass auch die anderen Metallsalze dieselben allgemeinen Verwandlungen erleiden, wie das Kalisalz (siehe Aethersulfokohlensaures Aethyloxyd und äthersulfokohlensaures Kali, Verwandlungen).

Aethersulfokohlensaures Aethyloxyd, Kohlensulfid-Aethyloxyd, Schwefelkohlenstoffäther, Aethyloxysulfocarbonat, xanthogensaures Aethyloxyd: $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ C_4H_5O \end{matrix}\right\} 2 . CS_2$. Diese Verbindung, welche aus der Aethersulfokohlensäure entsteht, wenn man 1 Aeq. Wasser durch 1 Aeq. Aethyloxyd ersetzt, erhält man leicht und in reichlicher Menge durch Zersetzung des äthersulfokohlensauren Kalis mit Chloräthyl (Debus). Man vermischt die alkoholische Lösung des Kalisalzes mit flüssigem Chloräthyl und lässt die Mischung in einem verschlossenen Gefäss acht Tage lang bei einer Temperatur von 12° bis 18° C. stehen. Es scheidet sich hierbei Chlorkalium aus, welches auf Zusatz des zweifachen Volumens Wasser sich auflöst, während der Aether sich als ölartige Schicht unten absetzt. Durch Schütteln mit Wasser und Rectification über Chlorcalcium wird er gereinigt.

Dieselbe Aetherart entsteht auch bei der trockenen Destillation des sogenannten Aethylbioxysulfocarbonat, $C_4H_5O_2 . 2CS_2$ (s. S. 252), aber gemengt mit kohlensaurem Schwefeläthyl, $C_4H_5S . CO_2$, und anderen Producten. Rectificirt man hierbei den flüchtigen Theil, sammelt das über 190° C. Uebergehende für sich und rectificirt es wiederholt, so erhält man den Aether rein.

Behandelt man äthersulfokohlensaures Kali in kochender alkoholischer Lösung mit Jod, so zerfällt das anfangs entstehende Aethylbioxysulfocarbonat, $C_4H_5O_2 . 2CS_2$, sehr leicht in äthersulfokohlensaures Aethyloxyd, Schwefel und Kohlenoxydgas, nach der Gleichung:

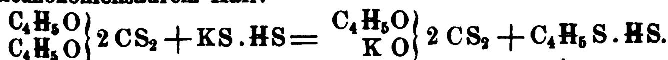


$$\underbrace{2(C_4H_5O_2 . 2CS_2)}_{\text{Aethylbioxysulfocarbonat}} = \underbrace{2C_4H_5O . 2CS_2}_{\text{Aethersulfokohlens. Aether}} + 4S + 2CO.$$

Destillirt man daher diese Lösung, bis $^3/_4$ des ursprünglichen Volumens übergegangen ist, so besteht der Rückstand aus Schwefel und einer klaren Flüssigkeit, welche man abgiesst, und nachdem der Rückstand mit Alkohol abgewaschen ist, vermischt man den Alkohol mit der abgegossenen Flüssigkeit und destillirt aufs Neue. Der über 160° C. übergehende Antheil besteht wesentlich aus der Aetherart, die man durch abermalige Rectification reinigt.

Das äthersulfokohlensaure Aethyloxyd ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von unangenehmem knoblauchartigen Geruch und süsslichem Geschmack. Es ist in Wasser unlöslich, mischt sich jedoch mit Aether oder Alkohol. Bei 200° C. siedet es (Debus), es ist auch bei — 20° C. noch flüssig; sein specif. Gewicht beträgt 1,07 bei 18° C.

Man kann aus dieser Aetherart leicht wieder äthersulfokohlensaures Kali darstellen, wenn man dieselbe mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat mischt; unter gleichzeitiger Bildung von Aethylsulfhydrat (Mercaptan) erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei von äthersulfokohlensaurem Kali:

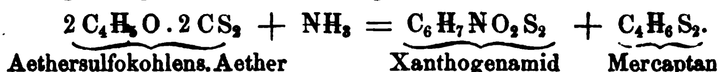


$$\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ C_4H_5O \end{matrix}\right\} 2CS_2 + KS . HS = \left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ KO \end{matrix}\right\} 2CS_2 + C_4H_5S . HS.$$

Concentrirte Schwefelsäure vermischt sich mit dem Aether unter

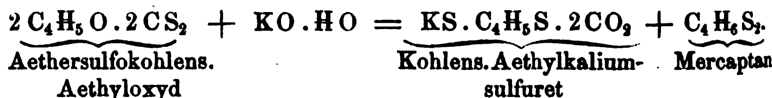
Entwickelung von schwefliger Säure und Abscheidung eines ölartigen Körpers; durch Salzsäure wird er nicht verändert. Eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure wirkt heftig ein und entwickelt rothe Dämpfe; nach völliger Lösung fällt Wasser ein gelbes Oel. Quecksilberchlorid fällt die alkoholische Lösung des Aethers, Quecksilberoxyd, Bleioxyd und Bleihyperoxyd verändern denselben auch in der Wärme nicht.

Wässeriges Ammoniak ist ohne Wirkung auf den Aether; leitet man in die alkoholische Lösung desselben Ammoniakgas, so hat nach 24 Stunden völlige Verwandlung stattgefunden. Durch Destillation erhält man eine Flüssigkeit, welche die Reactionen des Schwefelammoniums und den Geruch des Schwefeläthyls (wohl Mercaptan) zeigt, während in der Retorte der von Debus Xanthogenamid genannte Stoff bleibt (vergl. unter den Zersetzungsproducten des Aethylbioxysulfocarbonats S. 255). Beim Eindampfen im Wasserbade und Hinstellen des Rückstandes über Schwefelsäure krystallisirt dasselbe. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:



$$\underbrace{2\,C_4H_5O\,.\,2\,CS_2}_{\text{Aethersulfokohlens. Aether}} + NH_3 = \underbrace{C_6H_7NO_2S_2}_{\text{Xanthogenamid}} + \underbrace{C_4H_6S_2}_{\text{Mercaptan}}.$$

Die Zersetzung, welche das äthersulfokohlensaure Aethyloxyd durch eine alkoholische Lösung von Kalihydrat erleidet, ist eigenthümlich. Es tritt nämlich hierbei Mercaptan aus, und man erhält eine Kaliumverbindung, welche Debus kohlensaures Aethylkaliumsulfuret genannt hat. Wir werden diese unter den Abkömmlingen der äthersulfokohlensauren Salze am Schluss des Artikels beschreiben (S. 260), und führen hier nur ihre Bildungsgleichung an:



$$\underbrace{2\,C_4H_5O\,.\,2\,CS_2}_{\text{Aethersulfokohlens. Aethyloxyd}} + KO\,.\,HO = \underbrace{KS\,.\,C_4H_5S\,.\,2\,CO_2}_{\text{Kohlens. Aethylkaliumsulfuret}} + \underbrace{C_4H_6S_2}_{\text{Mercaptan}}.$$

Aethersulfokohlensaures Ammoniumoxyd, $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\NH_4O\end{matrix}\right\}$. $2\,CS_2$, lässt sich nicht direct aus Alkohol, Ammoniak und Schwefelkohlenstoff darstellen, da man hierbei nur Kohlensulfid-Ammonium und Ammoniumsulfocyanür erhält, wohl aber durch Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Ammoniak, oder durch Neutralisation der freien Säure mit Ammoniak. Es ist übrigens schwierig in fester Gestalt zu erhalten, da es sich beim Abdampfen im Wasserbade verflüchtigt, beim Verdampfen an der Luft zersetzt, und nur im Vacuum sich aber unzersetzt eindampfen lässt. Man erhält es in glänzenden, dem Harnstoff ähnlichen Krystallen (Debus). Es verliert leicht einen Theil des Ammoniaks an der Luft.

Aethersulfokohlensaures Amyloxyd, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\C_4H_5\,O\end{matrix}\right\}$. $2\,CS_2$, ist mit amyloxydsulfokohlensaurem Aethyloxyd identisch (s. d. Art. Amyloxydsulfokohlensaure Salze).

Aethersulfokohlensaurer Baryt, $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\BaO\end{matrix}\right\}$. $2\,CS_2$, bildet sich beim Schütteln von feingepulvertem Aetzbaryt oder geschmolzenem Barythydrat mit einer Mischung von Alkohol und Schwefelkohlenstoff, und wird durch Abdampfen im Vacuum als gummiartige, klebrige

Masse erhalten; beim Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum verliert diese 1 Aeq. Wasser und verwandelt sich unter Aufblähen in eine harte, zerreibliche Masse von wasserfreiem Salz. Beim Befeuchten mit wenig Wasser krystallisirt es unter Aufnahme von 2 Aeq. Krystallwasser. Es löst sich in Wasser und wird durch Verdunsten im Vacuum in wasserhellen Krystallen erhalten. Es ist äusserst leicht zersetzbar, und seine wässerige oder alkoholische Lösung zerlegt sich beim gelinden Erwärmen in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Schwefelbarium und andere Producte. Sogar beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen tritt zuweilen, unter Bildung von unterschwefligsaurem Baryt, Zersetzung ein.

Aethersulfokohlensaures Bleioxyd, $\left.\begin{matrix} C_4 H_5 O \\ PbO \end{matrix}\right\} . 2 CS_2$, scheidet sich beim Vermischen alkoholischer Lösungen des Kalisalzes mit essigsaurem Bleioxyd nach einiger Zeit als weisser, krystallinischer Niederschlag ab, welcher an der Luft ohne Zersetzung sich trocknen lässt. Um grössere Mengen des Bleisalzes darzustellen, verfährt man, nach Debus, in folgender Weise. Zu einer Lösung von Kalihydrat in gewöhnlichem Weingeist bringt man Schwefelkohlenstoff und Bleioxydhydrat und lässt unter öfterem Umschütteln die Mischung 6 bis 8 Stunden stehen, worauf Schwefelblei und etwas xanthogensaures Bleioxyd sich abgeschieden zeigen, während ein anderer Theil des Salzes gelöst ist. Man filtrirt und versetzt die Lösung mit Wasser bis zur milchigen Trübung. Die milchige Flüssigkeit klärt sich nach einigen Minuten unter Abscheidung von feinen farblosen Krystallen, welche in Masse das Ansehen von Flockseide zeigen. Das Salz ist unlöslich in kaltem Alkohol, Wasser und Aether. Kochendes Wasser zerlegt es unter Ausscheidung von Schwefelblei und Schwefeläthyl; in 45° C. warmem Alkohol löst es sich in ziemlicher Menge auf, kochender Alkohol zersetzt es. Essigsäure zersetzt das Salz selbst bei 100° C. nicht. Salzsäure und Schwefelsäure scheiden nur in ziemlich concentrirtem Zustande die Säure in öligen Tropfen ab. Kali löst das Salz beim Erwärmen unter Abscheidung von Schwefelblei. Durch Schwefelwasserstoff wird dasselbe nicht geschwärzt. Durch Schwefelkalium wird es unter Abscheidung von Schwefelblei in äthersulfokohlensaures Kali verwandelt. Durch chromsaures Kali verwandelt es sich beim Kochen in ein braunes Pulver, mit Zinnchlorür scheidet sich Chlorblei aus. Verdünnte Salpetersäure verwandelt das Salz anfangs in einen fettartigen Körper, bei längerer Berührung oder Anwendung von stärkerer Säure scheidet sich ein ölartiger Körper und schwefelsaures Bleioxyd aus. Für sich erhitzt, fängt es bei 122° C. sich zu zersetzen an und entwickelt dabei unter Aufblähen eine flüchtige Flüssigkeit und Gase (Couërbe; nach Debus entwickeln sich keine Gase), während in der Retorte Schwefelblei zurückbleibt. Durch fractionirte Destillation der Flüssigkeit erhielt Couërbe Schwefelkohlenstoff, Mercaptan, Alkohol und einen bei 145° C. siedenden Körper, Xanthurin genannt. Unter den Gasen giebt Couërbe Schwefelwasserstoff und Xanthingas an. Was das Xanthurin und Xanthin betrifft, so ist es sehr zweifelhaft, ob es eigenthümliche Verbindungen oder nur Gemenge sind. Das Xanthurin soll nach der Formel $C_8 H_8 O_4 S$ zusammengesetzt sein, das Xanthingas die Zusammensetzung $C_2 O_2 H S_2$ haben. Debus konnte durch fractionirte Destillation der Flüssigkeit keine bestimmt charakterisirten

Stoffe erhalten; der Siedepunkt stieg von 50° bis 300° C. Durch Jo wird das äthersulfokohlensaure Bleioxyd wie das Kalisalz zersetzt.

Aethersulfokohlensaures Kali: $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ KO \end{matrix}\right\} . 2CS_2$. Man er hält dieses Salz direct durch Vermischen von Schwefelkohlenstoff m einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat, oder auch durch Schüttel von gepulvertem Kalihydrat mit einer alkoholischen Lösung von Schwefe kohlenstoff. Wendet man hierbei concentrirte Lösungen und absolute Alkohol an, so erstarrt das Ganze zu einer Masse von feinen Krystal nadeln. Man bringt sie auf ein Filter, wäscht schnell mit Aether au und presst den Rückstand zwischen Fliesspapier, worauf man ihn übe Schwefelsäure trocknet. Wendet man statt des absoluten Alkohol wasserhaltigen an, so scheidet sich das Kalisalz nicht gleich beim Ver mischen der beiden Flüssigkeiten, sondern erst durch starke Abkül lung der Mischung bis 0° oder nach Eindampfen derselben im Wasser bade aus; dabei ist jedoch Sorge zu tragen, dass die Temperatur nicl 50° C. übersteigt, weil die Mischung bei dieser Temperatur schon ein Zersetzung erleidet und sich stark gelb färbt in Folge der Bildung vo Kohlensulfid-Kalium, welches sich aus der alkoholischen Lösung i orangegelben ölartigen Tropfen abscheidet.

Das äthersulfokohlensaure Kali bildet farblose seideglänzende Na deln, die in feuchtem Zustande an der Luft sich leicht gelb färben. E besitzt einen eigenthümlichen, schwachen Geruch und einen schwefel artigen Geschmack. In Wasser ist es leicht löslich, in Aether un Steinöl unlöslich. Von absolutem Alkohol braucht es 6 Thle. zur Lö sung, und wird durch Zusatz von Aether wieder gefällt. Die Lösun gen des Salzes färben die Haut gelb, reagiren neutral, nehmen abe an der Luft alkalische Reaction an, während sie sich milchig trübe

Verwandlungen des äthersulfokohlensauren Kali: Dieses Salz, dessen Metamorphosen bis jetzt allein genauer untersuch sind, erleidet folgende Umsetzungen:

1) Durch Erhitzen. Mit etwas weniger Wasser, als zur Lösun erforderlich ist, vermischt und erhitzt, färbt sich das Kalisalz schon be 30° bis 35° C. gelb und erscheint bei 85° C. überall braungelb. Es bil den sich hierbei Kohlensulfid-Kalium, Alkohol, Kohlensäure un Schwefelwasserstoff:



$$\underbrace{KO . C_4H_5O . 2CS_2}_{\text{Aethersulfokohlens. Kali}} + 2HO = \underbrace{KS . CS_2}_{\text{Kohlensulfid-Kalium}} + HO . C_4H_5O + HS + CO_2$$

Bei 100° C. beginnt auch das Kohlensulfid-Kalium zersetzt zu wer den; es entweicht Schwefelkohlenstoff und im Rückstande findet ma Einfach-Schwefelkalium, zum Theil auch beim Abdampfen an der Luf Zweifach-Schwefelkalium (Sacc). Bei der Destillation mit concentrir ter Kalilauge erhält man viel Mercaptan nebst Alkohol. In absoluten Alkohol zerlegt sich das Salz beim Kochen nicht, aber schon auf Zusatz von wenig Wasser erfolgt obige Zersetzung.

Beim Erhitzen für sich fängt das Salz erst bei etwa 200° C. an sich zu zersetzen, indem es sich dabei anfangs orangegelb, bei steigender Hitze schwarz färbt, und unter Entwickelung von Kohlenoxyd (Kohlensäure, Zeise) und Schwefelwasserstoffgas destillirt eine Flüssigkeit über, welche neben Wasser auch Mercaptan enthält, während Zweifach-

Schwefelkalium mit Kohle gemengt im Rückstande bleibt. Nach Sacc ist die Zersetzung bei 200° C. unvollständig, und es destillirt dann neben den genannten Producten auch etwas Schwefelkohlenstoff über. Zeise nannte die hierbei entstehende Flüssigkeit anfangs Xanthogenöl, später erklärte er sie für ein Gemenge von Mercaptan und Thialäther und wahrscheinlich etwas Zweifach-Schwefeläthyl. Nach Couërbe enthält Zeise's Xanthogenöl noch zwei andere ölartige, stinkende Verbindungen, die er Xanthil und Xanthurin nennt, und wovon ersteres die Zusammensetzung $C_4H_5O_3$, letzteres die Formel $C_8H_8SO_4$ haben soll. Beim Kochen mit weingeistiger Kalilauge soll das Xanthurin essigsaures Kali liefern. Ausserdem enthalten die bei obiger Destillation entweichenden Gase, nach Couërbe, ausser Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff noch ein nach Mercaptan riechendes Gas, welches er Xanthingas nennt und dem er die Zusammensetzung $C_2HS_2O_2$ zuschreibt. Seine Versuche über diesen Gegenstand tragen zu sehr den Stempel der Ungenauigkeit und Unzuverlässigkeit, weshalb ausführlichere Angaben über dieselben überflüssig erscheinen. Sacc konnte keine dem Xanthil entsprechende Verbindung in dem Destillat entdecken.

Destillirt man ein Gemenge von äthersulfokohlensaurem Kali und Schwefel, so erhält man ein schweres Oel, das wie Zweifach-Schwefeläthyl riecht (Zeise).

2) Durch Säuren. Mässig verdünnte stärkere Säuren scheiden aus den Alkalisalzen die Aethersulfokohlensäure ab. Trockenes salzsaures Gas entbindet Schwefelkohlenstoff und eine ätherartige, nicht näher untersuchte Verbindung. Schwefligsaures Gas bildet unterschwefligsaures Salz und ausser anderen Producten Mercaptan. Rauchende Salpetersäure wirkt heftig ein, so dass selbst Entzündung erfolgen kann; es bildet sich hierbei viel Schwefelsäure.

3) Durch Chlor. In verdünnter alkoholischer Lösung wird das Kalisalz durch Chlor anfangs genau wie durch Jod zersetzt, während später weitere nicht genau bekannte Verwandlungen erfolgen. Trockenes Chlor entwickelt ein brennbares schwefelhaltiges Gas und ein mit grünlicher Flamme verbrennendes Oel, nebst Salzsäure (Zeise).

4) Durch Jod. Die Producte, welche man durch Einwirkung von Jod aus dem äthersulfokohlensauren Kali (oder anderen Salzen) erhält, wurden von Zeise untersucht, welcher jedoch nur entferntere Zersetzungsproducte erhielt, während das unmittelbare Product zuerst von Desains richtig erkannt wurde und dessen weitere Verwandlungen später von Debus ausführlich untersucht wurden.

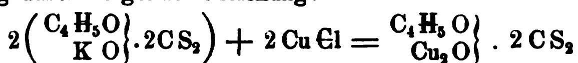
In einer weingeistigen Lösung des Kalisalzes verschwindet die Färbung einer hinzugesetzten Jodlösung sogleich und die Mischung erwärmt sich; fährt man fort Jod zuzusetzen, bis sich ein Ueberschuss davon durch braune Färbung bemerklich macht, nimmt darauf durch Zusatz von wenig Kalisalz den Ueberschuss weg und verdünnt die Lösung mit Wasser, so scheiden sich beim Stehen farblose Krystalle von Aethylbioxysulfocarbonat ab, während das früher abgeschiedene Jodkalium sich löst. Bei Anwendung concentrirter Lösung scheidet sich der Körper auf Zusatz von Wasser in ölartigen Tropfen ab, die nach einiger Zeit fest und krystallinisch werden. Die Bildung des Aethylbioxysulfocarbonats erfolgt durch Austritt von Kalium, welches mit dem Jod sich vereinigt.

$$\text{Man hat: } \underbrace{KO.C_4H_5O.2CS_2}_{\text{Aethersulfokohlens. Kali}} + I = \underbrace{C_4S_5O_2.2CS_2}_{\text{Aethylbioxysulfocarbonat}} + KI.$$

Aethersulfokohlensaurer Kalk entsteht langsam beim Schütteln einer alkoholischen Lösung von Schwefelkohlenstoff mit Kalkhydrat und bleibt beim Verdunsten des Filtrats als gummiartige Masse zurück.

Aethersulfokohlensaures Kupferoxydul, $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\Cu_2O\end{matrix}\right\}.2CS_2$, oder, nach Debus, $3\left(\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\CuO\end{matrix}\right\}.2CS_2\right) + Cu_2S$. Beim Vermischen der Auflösungen von äthersulfokohlensaurem Kali mit Kupfersalzen entsteht anfangs ein schwarzbrauner Niederschlag, wahrscheinlich ein Kupferoxydsalz, welches sich schnell in schön gelbe Flocken verwandelt (daher der Name Xanthogensäure). Dem Niederschlage ist Schwefel und eine eigenthümliche ölige Substanz beigemengt, welche Zeise Xanthelen nannte. Zur Reinigung des Kupfersalzes behandelt man es so lange mit Alkohol und zuletzt mit Aether, als diese Flüssigkeiten noch etwas aufnehmen. Auch ist es zweckmässig, alkoholische Lösungen von Kupferchlorid oder essigsaurem Kupferoxyd, sowie überschüssiges äthersulfokohlensaures Kali bei der Fällung anzuwenden.

Unter der Voraussetzung, dass bei der Fällung neben Kupferoxydulsalz auch Aethylbioxysulfocarbonat entstehe, erklärt sich der Vorgang durch folgende Gleichung:



$$\underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\KO\end{matrix}\right\}.2CS_2\right)}_{\text{Aethersulfokohlens. Kali}} + 2CuCl = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\Cu_2O\end{matrix}\right\}.2CS_2}_{\text{Aethersulfokohlens. Kupferoxydul}}$$

$$+ \underbrace{C_4H_5O_2.2CS_2}_{\text{Aethylbioxysulfocarbonat}} + 2KCl.$$

Diese Gleichung giebt keine Rechenschaft über die Abscheidung von Schwefel, welche indessen vielleicht erst in Folge secundärer Zersetzungen stattfindet.

Das Kupfersalz wird von Säuren nur schwierig angegriffen; concentrirte Salzsäure zerlegt es erst beim Erwärmen in Aethersulfokohlensäure und Kupferchlorür; auch concentrirte Schwefelsäure bewirkt erst bei länger fortgesetztem Erhitzen völlige Zerlegung. Salpetersäure von 35° B. bildet unter lebhaftem Aufbrausen und Ausscheidung einer anfangs schwärzlichen, später gelbweissen fettigen Materie eine grünliche Lösung. Durch Schwefelwasserstoffwasser erleidet das Salz kaum eine Veränderung, aber Schwefelkalium schwärzt es augenblicklich; Ammoniak löst beim Erwärmen wenig aus dem Salz unter bläulicher Färbung, während die Hauptmasse anscheinend unverändert hinterbleibt. Durch Kali wird es bei 100°C. schwarzbraun gefärbt. Bei der Darstellung des Salzes bleibt ein Theil desselben sowohl in überschüssigem essigsauren Kupferoxyd als auch in überschüssigem äthersulfokohlensauren Kali gelöst.

Beim Erhitzen für sich liefert es, anfangs ohne Veränderung der Farbe, etwas Oel, wird hierauf schwarz, und entwickelt ein eigenthümlich riechendes Gas und eine ölige Flüssigkeit.

Das Xanthelen genannte Oel, welches, wie oben erwähnt, neben dem Kupferoxydulsalze gebildet wird, stellte Zeise dar aus dem bei

der Fällung alkoholischer Lösungen von wasserfreiem Kupferchlorid und äthersulfokohlensaurem Kali erhaltenen, vom Niederschlage getrennten Filtrat, indem er den Alkohol im Wasserbade abfiltrirt, den Rückstand mit Aether auflöst, die Lösung vom zurückbleibenden Chlorkalium und Schwefel abfiltrirt, darauf vom noch beigemengten Alkohol durch Schütteln mit Wasser befreit, und die obenauf schwimmende Schicht, eine Auflösung des Xanthelens in Aether, durch Verdampfen zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure vom Aether befreit. Von dem noch beigemengten Schwefel wird der ölartige Rückstand durch Destillation mit einer Kochsalzlösung getrennt, worauf man das übergehende reine Xanthelen über Chlorcalcium trocknet.

Es ist ein blassgelbes, im Wasser unlösliches, mit Aether und Alkohol mischbares ölartiges Liquidum von 1,105 specif. Gewicht und eigenthümlichem, von dem des Kohlensulfid-Aethyloxyds verschiedenem Geruch. Zeise fand 39,0 Proc. Kohlenstoff und 6,6 Wasserstoff, während die Formel $C_4H_5O \cdot CS_2$ dieselbe Menge Wasserstoff, aber 40,0 Proc. Kohlenstoff erfordert. Bei der trockenen Destillation wird es verkohlt und liefert ein dem Xanthogenöl ähnlich riechendes Destillat. Eine alkoholische Kalilösung zersetzt es unter Bildung eines Salzgemenges von äthersulfokohlensaurem Kali und Schwefelkalium. Es löst Jod mit brauner Farbe auf, ohne dadurch verändert zu werden.

Couërbe erhielt dagegen durch Behandeln des Kupferniederschlages mit Aether und Verdunsten der Lösung grosse, bei der Handwärme schmelzbare Krystalle, welche mit dem Aethylbioxydsulfocarbonat, $C_4H_5O_2 \cdot 2CS_2$, grosse Aehnlichkeit hatten. Es ist hiernach wahrscheinlich, dass dieser Körper ursprünglich dem Kupferniederschlag sich beimengt, und durch die Behandlung, welche Zeise anwandte, verändert, wie es scheint, und dadurch theilweise in äthersulfokohlensaures Aethyloxyd verwandelt wurde. Zeise's Xanthelen war indessen von letzterem dadurch verschieden, dass es nicht unzersetzt für sich flüchtig war, wohl aber mit Wasserdämpfen.

Aethersulfokohlensaures Natron, $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\NaO\end{matrix}\right\} \cdot 2CS_2$, wird wie das Kalisalz erhalten, doch geschieht seine Bildung etwas langsamer. Beim Verdunsten der Lösung in schwach luftverdünntem Raum über Chlorcalcium hinterbleibt es in theils farblosen, theils gelben Nadeln.

Aethersulfokohlensaures Zinkoxyd wird durch Fällen von schwefelsaurem Zinkoxyd mit äthersulfokohlensaurem Kali in weissen, schweren Krystallblättern erhalten, die an der Luft sich grünlich färben. In Wasser ist es schwierig löslich, ziemlich leicht in wässerigem Weingeist, der beim Verdunsten eine weisse, ziemlich harte amorphe Masse hinterlässt. Beim Erhitzen an der Luft schmilzt es anfangs unter Gasentwickelung, wird hierauf fest, beim stärkeren Erhitzen aber wieder flüssig und verflüchtigt sich endlich fast vollständig.

Mit Quecksilberchlorid giebt das äthersulfokohlensaure Kali einen weissen, anfangs feinzertheilten, später sandig werdenden Niederschlag, der in überschüssigem Kalisalz sich löst; beim Stehen wird er erst nach Monaten gelb.

Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und Silberoxyd giebt das Kalisalz bei starker Concentration schwarze, in verdünnten Lösungen gelbe Niederschläge, die aber bald, besonders im Lichte,

braun, dann schwarz werden. Auch mit Wismuthoxyd- und Zinnchlorürlösungen erhält man gelbliche Niederschläge.

Abkömmlinge der äthersulfokohlensauren Salze.

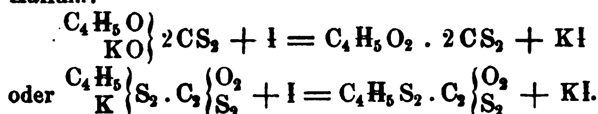
Wir werden hier die im Vorhergehenden nur kurz berührten aus den äthersulfokohlensauren Salzen abgeleiteten Verbindungen ausführlich beschreiben, nämlich:

1) das Aethylbioxysulfocarbonat, $C_4H_5O_2 . 2CS_2$, welches bei der Einwirkung von Jod auf äthersulfokohlensaure Salze sich bildet und wieder zu vielfachen Zersetzungsproducten Entstehung giebt; bei dessen Zersetzung durch Einwirkung von Wärme das kohlensaure Schwefeläthyl entsteht; während durch Behandlung mit Ammoniak das Xanthogenamid sich bildet, welches letztere durch Einwirkung von salpetriger Säure in oxysulfocyansaures Aethyloxyd umgewandelt wird.

2) Die kohlensauren Aethylmetallsulfurete, $MS . C_4H_5S . 2CO_2$, welche aus äthersulfokohlensaurem Aethyloxyd durch Zersetzung mit Alkalihydraten entstehen, und woraus gleichfalls eine Reihe von Producten sich ableitet, besonders das saure kohlensaure Aethylbisulfuret.

Aethylbioxysulfocarbonat: $C_4H_5O_2 . 2CS_2$.

Diese durch die Einwirkung von Jod auf äthersulfokohlensaures Kali erhaltene Substanz entsteht aus letzterer durch Verlust von 1 Aeq. Kalium:



$$\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\KO\end{matrix}\right\} 2CS_2 + I = C_4H_5O_2 . 2CS_2 + KI$$

$$\text{oder } \left.\begin{matrix}C_4H_5\\K\end{matrix}\right\} S_2 . C_2 \left\{\begin{matrix}O_2\\S_2\end{matrix}\right. + I = C_4H_5S_2 . C_2 \left\{\begin{matrix}O_2\\S_2\end{matrix}\right. + KI.$$

Wir geben hier zwei Gleichungen, welche beide den Vorgang der Verwandlung näher versinnlichen sollen; entsprechend den verschiedenen Theorien über die Constitution der Aethersulfokohlensäure lässt sich die neue Substanz als Verbindung von Aethylbioxyd mit Schwefelkohlenstoff (daher der Name von Debus) oder als eine Verbindung von Aethylbisulfid mit Kohlenoxysulfid ansehen.

Derselbe Körper wird auch bei der Einwirkung von Jod auf äthersulfokohlensaures Bleioxyd gebildet; man vertheilt letzteres Salz in Weingeist, setzt so lange Jod in kleinen Portionen zu, bis die Mischung sich braun färbt, und entfärbt sie wieder durch Zusatz von etwas Bleisalz. Nachdem man vom Jodblei abfiltrirt hat, verdünnt man mit Wasser und lässt 10 bis 12 Stunden stehen, worauf die Krystallisation erfolgt sein wird.

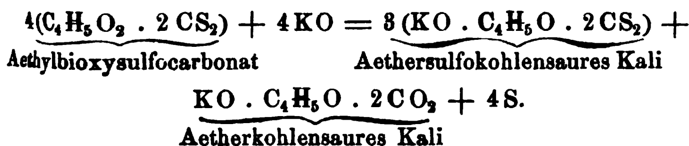
Auch bei der Fällung der Lösung des äthersulfokohlensauren Kalis mit Kupferoxydlösung bildet sich derselbe Körper (vergl. bei äthersulfokohlensaurem Kupferoxydul).

Um grössere Mengen dieses Körpers zu gewinnen, verfährt Debus in folgender Weise. Eine alkoholische Kalilösung wird nach und nach mit Schwefelkohlenstoff versetzt, bis sie fast neutral geworden ist, hierauf mit dem zweifachen Volumen Wasser verdünnt in einem hohen Cylinder der Einwirkung eines Chlorstroms ausgesetzt. Um den Punkt der vollendeten Einwirkung leicht zu erkennen, setzt man etwas Jodka-

lium zu und hört mit dem Zuleiten von Chlor auf, sobald die Flüssigkeit sich zu bräunen beginnt. Es scheidet sich hierbei das Aethylbioxysulfocarbonat als ein schweres Oel ab, welches leicht zu reinigen ist.

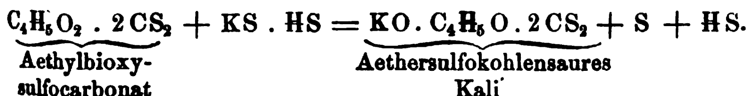
Das Aethylbioxysulfocarbonat krystallisirt in concentrisch gruppirten, weissen, glänzenden Prismen, an welchen zwei Seiten so stark ausgebildet sind, dass die Krystalle als längliche Tafeln erscheinen. Es besitzt einen beissenden, senfartigen Geschmack, schmilzt schon bei 28°C. zu einem gelblichen Oel, welches beim Erkalten erst nach mehreren Stunden erstarrt. Hat man dasselbe bis 100° oder 120°C. erwärmt, so krystallisirt es beim Erkalten nicht wieder. Aether und absoluter Alkohol lösen die Substanz sehr leicht, wasserhaltiger Weingeist in geringerem Grade. Die Lösung wird durch die meisten Metallsalzlösungen, wie die der Silber-, Bleisalze u. a. nicht gefällt, ausser beim Kochen, wo sich z. B. Schwefelsilber niederschlägt. Quecksilberchlorid bewirkt einen weissen, schon bei 40°C. schwarz werdenden Niederschlag, Platinchlorid nach einiger Zeit einen feinpulverigen, braunen Niederschlag. Schwefelsäure löst es unter schwacher Entwickelung von schwefliger Säure, Salpetersäure oxydirt es unter Bildung von Schwefelsäure und einer eigenthümlichen, nicht näher untersuchten Säure.

Mit alkoholischer Kalilösung gemischt, scheidet sich unter Erhitzung alsbald Schwefel ab und die Flüssigkeit enthält äthersulfokohlensaures Kali und ätherkohlensaures Kali:



$$\underbrace{4(C_4H_5O_2\,.\,2\,CS_2)}_{\text{Aethylbioxysulfocarbonat}} + 4\,KO = \underbrace{3\,(KO\,.\,C_4H_5O\,.\,2\,CS_2)}_{\text{Aethersulfokohlensaures Kali}} + \underbrace{KO\,.\,C_4H_5O\,.\,2\,CO_2}_{\text{Aetherkohlensaures Kali}} + 4\,S.$$

Beim Vermischen mit Kaliumsulfhydrat findet in concentrirten Lösungen heftige Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel statt; die Lösung hinterlässt beim Verdunsten äthersulfokohlensaures Kali:



$$\underbrace{C_4H_5O_2\,.\,2\,CS_2}_{\text{Aethylbioxysulfocarbonat}} + KS\,.\,HS = \underbrace{KO\,.\,C_4H_5O\,.\,2\,CS_2}_{\text{Aethersulfokohlensaures Kali}} + S + HS.$$

Die durch trockene Destillation und durch Einwirkung des Ammoniaks aus Aethylbioxysulfocarbonat entstehenden Producte sind von Debus genau untersucht worden, welcher eine grosse Anzahl interessanter Körper erhielt. Wir wollen in dem Folgenden dieselben näher beschreiben.

Verwandlungen des Aethylbioxysulfocarbonats durch die Wärme. Nachdem dasselbe bei 28° C. geschmolzen, bemerkt man bei steigender Temperatur keine Veränderung bis 130°C., wobei die Entwickelung von Gasblasen beginnt; bei 170°C. ist die Zersetzung so heftig, dass die Destillation von selbst, ohne Anwendung fortgesetzter äusserer Wärme, sich beendigt. In der Retorte bleibt Schwefel, durch Abkühlen der entweichenden Dämpfe erhält man eine Flüssigkeit und es entweichen Gase, welche hauptsächlich aus Kohlenoxyd mit etwas Kohlensäure bestehen. Die überdestillirte Flüssigkeit lässt sich durch frac-

tionirte Destillation in drei bestimmte Körper zerlegen, nämlich i Schwefelkohlenstoff, äthersulfokohlensaures Aethyloxy und eine dritte, kohlensaures Schwefeläthyl genannte Flüssigkei

Es finden hierbei zwei verschiedene Verwandlungen des Aethy bioxysulfocarbonats gleichzeitig statt, deren Producte zusammen erha ten werden; nämlich:



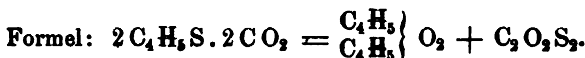
$$\underbrace{2\,(C_4H_5O_2\,.\,2\,CS_2)}_{\text{Aethylbioxy-sulfocarbonat}} = \underbrace{2\,C_4H_5O\,.\,2\,CS_2}_{\text{Aethersulfokohlensaures Aethyloxyd}} + 2\,CO + 4\,S.$$



$$\underbrace{2\,(C_4H_5O_2\,.\,2\,CS_2)}_{\text{Aethylbioxysulfo-carbonat}} = \underbrace{2\,C_4H_5S\,.\,2\,CO_2}_{\text{Kohlensaures Schwefeläthyl}} + 2\,CS_2 + 2\,S.$$

Das äthersulfokohlensaure Aethyloxyd ist oben bei den äthersulf kohlensauren Salzen (s. S. 245) beschrieben worden; wir werden nun di Eigenschaften und Verwandlungen des kohlensauren Schwefeläthyls a führen.

Kohlensaures Schwefeläthyl.

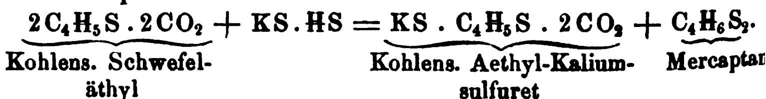


Formel: $2\,C_4H_5S\,.\,2\,CO_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 + C_2O_2S_2.$

Dasselbe lässt sich als die Aethylverbindung der später zu be schreibenden kohlensauren Aethyl-Metallsulfurete betrachten und wir auch in der That, obgleich nur in geringer Menge, durch Behandlun von kohlensaurem Aethyl-Kaliumsulfuret mit Aethylchlorür erhalte Die leichte Zersetzbarkeit dieses Kalisalzes und die langsame Einwi kung des Chloräthyls bewirkt, dass man hauptsächlich die Zersetzungs producte ersteren Salzes, nämlich kohlensaures Kali, Schwefelwasser stoff und Alkohol erhält.

Leichter ist es durch Destillation des Aethylbioxysulfocarbonats zu gewinnen, indem man die flüssigen Producte rectificirt und das be 150° bis 170°C. Uebergehende zuerst für sich aufsammelt und noch mals rectificirt.

Es ist eine farblose, angenehm ätherartig riechende, stark licht brechende Flüssigkeit von 1,032 specif. Gewicht bei 1°C. Ihr Siede punkt liegt bei 161° bis 162°C. Sie wird nicht von Wasser, seh leicht von Alkohol oder Aether gelöst. Sie wird von Salzsäure nich verändert, mit concentrirter Schwefelsäure mischt sie sich und entwickel beim Erwärmen schweflige Säure. Verdünnte Salpetersäure ist ohn Einwirkung, concentrirte zersetzt sie beim Erwärmen unter Entwicke lung von salpetriger Säure. Quecksilberoxyd verändert sie nicht. Mi einer alkoholischen Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkaliun vermischt, verwandelt sie sich in kohlensaures Aethyl-Kaliumsulfure und Mercaptan:



$$\underbrace{2\,C_4H_5S\,.\,2\,CO_2}_{\text{Kohlens. Schwefeläthyl}} + KS\,.\,HS = \underbrace{KS\,.\,C_4H_5S\,.\,2\,CO_2}_{\text{Kohlens. Aethyl-Kaliumsulfuret}} + \underbrace{C_4H_6S_2}_{\text{Mercaptan}}.$$

Auch auf Zusatz einer concentrirten Lösung von Kalihydrat in Alkohol krystallisirt kohlensaures Aethyl-Kaliumsulfuret aus, während zugleich auf dem Boden des Gefässes kohlensaures Kali, theils in wässeriger

Lösung, theils in Krystallen sich abscheidet. Die Mutterlauge enthält ausserdem Schwefelkalium und Mercaptan. Man kann annehmen, dass hierbei zuerst kohlensaures Aethyl-Kaliumsulfuret und Alkohol entstehen, und dass die übrigen Producte von einer weiteren Zersetzung dieses Salzes herrühren:

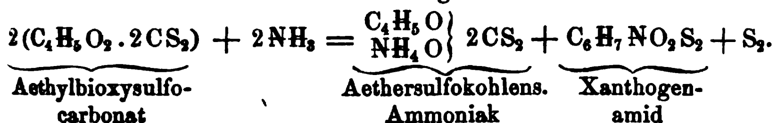


$$2C_4H_5S.2CO_2 + KO.HO = KS.C_4H_5S.2CO_2 + C_4H_5O.HO.$$

Diese Zersetzung, sowie die übrigen Verwandlungen des kohlensauren Aethyl-Kaliumsulfurets sprechen sehr zu Gunsten der Theorie, welche in diesen Verbindungen nicht Schwefeläthyl, sondern Aethyloxyd voraussetzt, in Verbindung mit Kohlenoxysulfid, $C_2O_2S_2$.

Xanthogenamid: $C_6H_7NO_2S_2$.

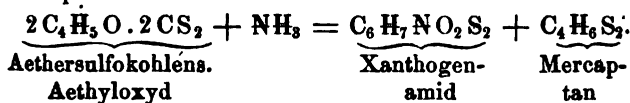
Man erhält das Xanthogenamid durch Einwirkung des Ammoniaks auf Aethylbioxysulfocarbonat neben äthersulfokohlensaurem Ammoniak und Schwefel nach der Gleichung:



$$\underbrace{2(C_4H_5O_2.2CS_2)}_{\text{Aethylbioxysulfo-carbonat}} + 2NH_3 = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\NH_4O\end{matrix}\right\} 2CS_2}_{\text{Aethersulfokohlens. Ammoniak}} + \underbrace{C_6H_7NO_2S_2}_{\text{Xanthogen-amid}} + S_2.$$

Leitet man in die alkoholische Lösung von Aethylbioxysulfocarbonat einen Strom trockenen Ammoniakgases, so fängt bald die Ausscheidung von Schwefel an; sobald die anfangs milchige Flüssigkeit sich geklärt hat, filtrirt man den Schwefel ab und verdunstet das Filtrat im Vacuum; es hinterbleibt ein Gemenge von äthersulfokohlensaurem Ammoniak und Xanthogenamid. Das Gemenge behandelt man mit *Aether*, welcher nur das Xanthogenamid auflöst und beim Verdunsten als ein gelbes Oel hinterlässt, das bald fest und krystallinisch wird. Einfacher ist es, die mit Ammoniak behandelte alkoholische Lösung des Aethylbioxysulfocarbonats auf dem Wasserbade einzudampfen und den Rückstand mit wenig Wasser auszuziehen, welches das Xanthogenamid ungelöst lässt

Das Xanthogenamid entsteht auch bei der Behandlung des äthersulfokohlensauren Aethyloxyds mit Ammoniak, wobei als zweites Product Mercaptan auftritt:



$$\underbrace{2C_4H_5O.2CS_2}_{\text{Aethersulfokohlens. Aethyloxyd}} + NH_3 = \underbrace{C_6H_7NO_2S_2}_{\text{Xanthogen-amid}} + \underbrace{C_4H_6S_2}_{\text{Mercap-tan}}.$$

In Betreff der Constitution des Xanthogenamids lässt sich anführen, dass es dem Urethan entspricht, wenn man darin 2 Aeq. Sauerstoff durch 2 Aeq. Schwefel ersetzt denkt. Das Urethan betrachtet man gewöhnlich als carbaminsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O.C_2NH_2O_3$; das Xanthogenamid wäre hiernach oxysulfocarbaminsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O.C_2NH_2OS_2$, oder: $\left.\begin{matrix}NH_2.C_2O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}S_2$; wenn man die Formel des Urethans $\left.\begin{matrix}NH_2.C_2O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ schreibt.

Das Xanthogenamid krystallisirt in abgestumpften vierseitigen rhombischen Pyramiden des monoklinometrischen Systems; die Neigung der Pyramidenfläche beträgt 137°, die Neigung der Abstum-

pfungsfläche der Pyramide beträgt 118° und 105°. Beim langsamen Verdampfen der Lösung erhält man farblose, zollgrosse Krystalle; es schmilzt bei 36° C., ist in Wasser schwer, fast in allen Verhältnissen dagegen in Alkohol und Aether löslich. Die Auflösungen reagiren neutral und werden nicht durch Baryt-, Blei-, Kupfer- und Silberlösungen gefällt; mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid geben sie Niederschläge. Quecksilberoxyd, Silberoxyd und Bleioxyd bilden Schwefelmetall, unter Entwickelung eines die Augen stark angreifenden an Acrolein erinnernden Geruchs. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich und wird durch Wasser wieder unverändert abgeschieden. Bei längerem Stehen oder Erwärmen der Lösung entwickelt sich ohne Schwärzung viel schweflige Säure. Die Lösung enthält eine eigenthümliche, nicht näher untersuchte Säure. Salpetersäure greift es heftig an, und bildet Schwefelsäure und eine nicht näher untersuchte Säure. Durch Salzsäure erhält man Salmiak und ein gelbes, flüchtiges Oel. Kalilauge und Barytwasser zersetzen dasselbe in Alkohol und Schwefelcyanwasserstoff: $C_6H_7NO_2S_2 = C_4H_6O_2 + C_2NHS_2$. Ammoniak verwandelt es bei 150° C. in Kohlensäure, Schwefelcyanwasserstoffsäure und übelriechende, dem Mercaptan ähnliche Körper.

Bei der trockenen Destillation des Xanthogenamids entwickelt sich schon bei 110° C. wenig Gas, doch destillirt erst bei 175° C. ein übelriechendes, fast farbloses Liquidum über. Später sinkt die Temperatur auf 152° C., wobei die Zersetzung sich beendigen lässt. Das Destillat besteht wesentlich aus Mercaptan, dem, wie es scheint, etwas Cyansäure beigemengt ist. Der Rückstand in der Retorte ist Cyanursäure. Das Xanthogenamid zersetzt sich also in der Hitze in Mercaptan und Cyansäure, welche letztere theilweise in Cyanursäure übergeht:

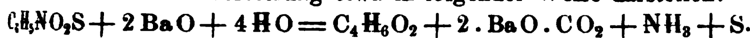


$$\underbrace{C_6H_7NO_2S_2}_{\text{Xanthogenamid}} = \underbrace{C_4H_6S_2}_{\text{Mercaptan}} + \underbrace{C_2NHO_2}_{\text{Cyansäure.}}$$

Durch salpetrige Säure wird das Xanthogenamid in eigenthümlicher Weise zersetzt. Vertheilt man es in Wasser und leitet einen Strom salpetriger Säure ein, so schmilzt es anfangs zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die später gelb wird und zuletzt kleine Krystalle absondert; es entwickelt sich dabei ein farbloses Gas (Stickstoffoxydul nach Debus). Die Krystalle sind oxysulfocyansaures Aethyloxyd und der gelbe ölartige, damit gemengte Körper scheint nur Schwefel zu sein, der äusserst langsam erstarrt.

Das oxysulfocyansaure Aethyloxyd, $C_6H_5NO_2S$ (Debus), wird durch Behandeln mit Weingeist ausgezogen und krystallisirt beim Verdampfen in weissen, dem Harnstoff ähnlich sehenden Krystallen. Aus concentrirten Lösungen scheidet es sich in dünnen, prismatischen Säulen, aus verdünnten Lösungen in dendritenartigen Nadeln ab. Es schmilzt schon unter 100° C., erstarrt beim Erkalten strahlig krystallinisch; in höherer Temperatur verflüchtigt es sich theilweise unzersetzt, theils in zersetzter Form. In Weingeist ist es löslich, wie es scheint auch in Wasser, doch hat Debus dies nicht bestimmt angegeben. Die Lösungen reagiren neutral; beim Kochen derselben entweicht der gelöste Körper vollständig; kocht man dieselben in einer Retorte, so bekleidet sich der Hals mit langen Krystallen der unveränderten Verbindung. Die Lösungen werden weder durch Silbersalz, noch durch Quecksilberchlorid, oder durch Platinlösung gefällt. Concentrirte Salpetersäure zer-

setzt sie, sowie auch Salzsäure; concentrirte Schwefelsäure schwärzt sie. Mit Barytwasser gekocht, entwickelt sich ein ammoniakalischer Geruch (Aethylamin?). Es bildet sich hierbei Kohlensäure, Baryt und die Producte, welche man durch Einwirkung von Schwefel auf Baryt erhält. Man kann die Zersetzung etwa in folgender Weise darstellen:



$$C_6H_7NO_2S_2 + 2\,BaO + 4\,HO = C_4H_6O_2 + 2\,.\,BaO\,.\,CO_2 + NH_3 + S.$$

Debus drückt die theoretische Constitution der Verbindung durch die Schreibweise $C_4H_5O\ .\ C_2N\left\{\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\right\}$ aus. Ihre Entstehungsgleichung wäre:

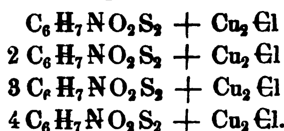


$$\underbrace{C_6H_7NS_2O_2}_{\text{Xanthogenamid}} + NO_3 = \underbrace{C_6H_5NO_2S}_{\text{Oxysulfocyansaures Aethyloxyd}} + 2\,HO + S + NO.$$

Dieselbe Verbindung wird auch bei der Einwirkung des Kupferchlorids auf Xanthogenamid erhalten.

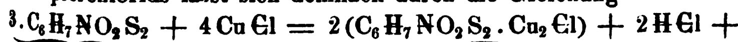
Verbindungen des Xanthogenamids. a) Mit Platinchlorid und Platinchlorür, $C_6H_7NO_2S_2 + PtCl_2 + PtCl$. Diese Verbindung scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Lösung von Xanthogenamid und Platinchlorid nach wenigen Minuten als gelber krystallinischer Niederschlag aus, dessen Menge mehrere Tage hindurch zunimmt; das später Auskrystallisirende ist jedoch nicht rein. Die Mutterlauge entwickelt Salzsäure, und hinterlässt Schwefelplatin und Salmiak (vermuthlich auch sogenanntes oxysulfocyansaures Aethyloxyd). In Alkohol, Wasser und Aether ist die Platinverbindung unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht, in der Wärme nur wenig auf dieselbe ein. Auch die übrigen Säuren verändern sie nicht, in Königswasser aber ist sie löslich. Bei 120° C. beginnt sie unter Entwickelung eines stinkenden Oels sich zu zersetzen.

2) Mit Kupferchlorür. Das Xanthogenamid verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit Kupferchlorür nämlich:



$$C_6H_7NO_2S_2 + Cu_2Cl$$
$$2\,C_6H_7NO_2S_2 + Cu_2Cl$$
$$3\,C_6H_7NO_2S_2 + Cu_2Cl$$
$$4\,C_6H_7NO_2S_2 + Cu_2Cl.$$

Man erhält diese Verbindung durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Xanthogenamid und Kupferchlorid, wobei die grüne Farbe der letzteren Lösung augenblicklich verschwindet, anfangs in Roth übergeht, worauf die Flüssigkeit bald ganz farblos wird. Es scheidet sich hierbei Schwefel ab; beim Verdunsten des Filtrats krystallisirt zuerst die Kupferverbindung, und aus der Mutterlauge derselben erhält man oxysulfocyansaures Aethyloxyd (s. oben). Die Einwirkung des Kupferchlorids lässt sich demnach durch die Gleichung



$$3\,.\underbrace{C_6H_7NO_2S_2}_{\text{Xanthogenamid}} + 4\,CuCl = \underbrace{2\,(C_6H_7NO_2S_2\,.\,Cu_2Cl)}_{\text{Xanthogenamid-Kupferchlorür}} + 2\,HCl +$$



$$\underbrace{C_6H_5NO_2S}_{\text{Oxysulfocyans. Aether}} + S.$$

ausdrücken. Statt des Kupferchlorids kann man auch schwefelsaures

Kupferoxyd und Salzsäure in wässeriger Lösung anwenden, wobei das Kupfersalz im Ueberschuss vorhanden sein muss. Je mehr Xanthogenamid diese verschiedenen Verbindungen enthalten, desto leichter schmelzbar und um so löslicher sind sie in Alkohol. Man kann sie sämmtlich aus der ersten Verbindung durch Zusatz der hinreichenden Menge von Xanthogenamid und Verdunsten der Lösung erhalten. In sehr verdünnten Lösungen zerlegen sich häufig die xanthogenamidreicheren Verbindungen, in der Art, dass eine xanthogenamidärmere Verbindung, weil sie schwerer löslich ist, zuerst auskrystallisirt, während Xanthogenamid in der Lösung bleibt. Dies geschieht bei der Krystallisation aus concentrirten Lösungen nicht. In kaltem Wasser sind diese Verbindungen unlöslich; beim Erhitzen damit schmelzen sie und ein kleiner Theil löst sich, der beim Erkalten auskrystallisirt. Beim Aufbewahren werden die Krystalle matt und porzellanartig, darauf schwarz unter Bildung von Schwefelkupfer, selbst in verschlossenen Gefässen, und zwar um so schneller je weniger Xanthogenamid sie enthalten.

a) $C_6 H_7 N O_2 S_2 + Cu_2 Cl$ entsteht bei Anwendung überschüssigen Kupfersalzes, und bildet glänzende, weisse, rhomboëdrische, dem Würfel sich nähernde Krystalle. In kaltem Alkohol ist es fast unlöslich, dagegen ziemlich leicht in warmem Weingeist löslich. Beim Kochen scheidet sich Schwefelkupfer ab. In salzsäurehaltigem Wasser ist es löslich, kann aber durch Neutralisation mit einer Base wieder gefällt werden. Auf dem Platinblech schmilzt es erst zu einer gelben Flüssigkeit, und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Salpetersäure löst es unter Zersetzung; Ammoniak färbt es blau und löst etwas davon auf; Kalilauge färbt es röthlichbraun; nach einiger Zeit wird es schwarz unter Ammoniakentwickelung. Mit Schwefelcyankalium giebt die Lösung der Substanz einen Niederschlag von Schwefelcyankupfer.

b) $2 C_6 H_7 N O_2 S_2 + Cu_2 Cl$ wird entweder durch Zusatz von Xanthogenamid zur vorhergehenden Verbindung dargestellt, oder auch indem man zu Xanthogenamid allmälig Kupferchlorid, beide in Alkohol gelöst, bringt, bis ein Tropfen eine schwach röthliche, langsam verschwindende Färbung erzeugt. Man filtrirt vom Schwefel ab und verdunstet im Vacuum. Es krystallisirt in weissen, glänzenden, schiefen rhombischen Tafeln, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol. Aus sehr concentrirten Lösungen scheidet es sich in grossen, sechsseitigen Säulen ab. Es schmilzt beim Erhitzen und erstarrt wieder krystallinisch; in höherer Temperatur zersetzt es sich. Die alkoholische Lösung scheidet beim Kochen Schwefelkupfer ab. Kali bringt einen weissen, in geringem Ueberschuss von Kali leicht löslichen Niederschlag hervor; beim Stehen scheidet sich Schwefelkupfer aus, und beim Verdunsten hinterbleibt ein Oel. Jodkalium und Schwefelcyankalium geben weisse krystallinische Niederschläge.

c) $3 C_6 H_7 N O_2 S_2 + Cu_2 Cl$ wird durch Auflösen der Verbindung a) nebst der hinreichenden Menge Xanthogenamid in Alkohol und Verdunsten erhalten; oder auch, indem man eine Lösung von Xanthogenamid in drei gleiche Theile theilt und zwei derselben, wie unter b) angegeben, behandelt, darauf die dritte Portion zusetzt und eindunstet.

Es bildet grosse, zusammengewachsene Krystalle, deren Grundform eine schiefe rhombische Pyramide ist. Es verhält sich im Allgemeinen wie die vorhergehende Verbindung, doch lässt es sich in alkoholischer Lösung kochen ohne Abscheidung von Schwefelkupfer.

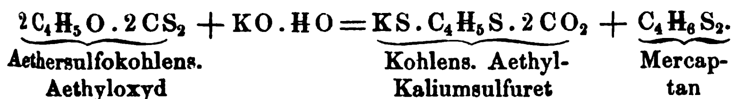
d) $4\,C_6H_7NO_2S_2 + Cu_2Cl$. Durch Auflösen der Verbindung a) nebst 3 bis 4 Aeq. Xanthogenamid in Alkohol und Verdunstenlassen in grossen, wasserhellen, rhombischen Krystallen zu erhalten. Es ist etwas in Wasser und viel leichter in Alkohol löslich als die vorhergehenden Verbindungen.

3) Mit Kupferjodür. Diese Verbindungen scheinen denen des Kupferchlorürs entsprechend zusammengesetzt zu sein. Genauer untersucht ist nur $2\,C_6H_7NO_2S_2 + Cu_2I$. Es wird durch Vermischen der warmen alkoholischen Lösungen von Dreifach-Xanthogenamid-Kupferchlorür (Verbindung c) und Jodkalium beim Erkalten erhalten; die Mutterlauge giebt beim Verdunsten erst $3\,C_6H_7NO_2S_2 + Cu_2I$ und hierauf Xanthogenamid und Jodkalium. Es krystallisirt in breiten weissen Nadeln, ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol. Beim Kochen der alkoholischen Lösung scheidet sich Kupferjodür ab, die Lösung hinterlässt beim Verdunsten Xanthogenamid. Lässt man aber die Lösung mit dem ausgeschiedenen Kupferjodür stehen, so vereinigen sich beide zur ursprünglichen Verbindung wieder.

4) Mit Kupferrhodanür. Das Einfach-Xanthogenamid-Kupferchlorür giebt mit Schwefelcyankalium einen weissen Niederschlag von Schwefelcyankupfer; die Kupferchlorürverbindung b) giebt dagegen einen krystallinischen, wenig Xanthogenamid enthaltenden Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel $C_6H_7NO_2S_2 + 10\,Cu_2C_2NS_2$ entspricht; je länger indessen dieser Niederschlag in der Flüssigkeit stehen bleibt, um so reicher wird er an Xanthogenamid. Die Kupferchlorürverbindung c) giebt, in concentrirter und warmer Lösung mit Schwefelcyankalium gemengt, augenblicklich einen in kleinen weissen Tafeln krystallisirten Niederschlag, von der Zusammensetzung: $2\,C_6H_7NO_2S_2 + 3\,Cu_2C_2NS_2$. In Wasser und Alkohol sind die Krystalle unlöslich. Beim Stehen in der Mutterlauge nehmen sie Xanthogenamid auf, und zeigen hierauf eine der Formel $C_6H_7NO_2S_2 + Cu_2C_2NS_2$ entsprechende Zusammensetzung. Letztere Verbindung ist unlöslich und unschmelzbar in heissem Wasser und Alkohol; von Xanthogenamidlösung wird sie aufgenommen. Salzsäure verwandelt sie in die entsprechende Kupferchlorürverbindung. Beim Aufbewahren färben sich die Krystalle grün.

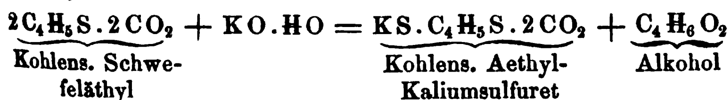
Kohlensaure Aethyl-Metallsulfurete: $\left.\begin{matrix} MS \\ C_4H_5S \end{matrix}\right\} 2\,CO_2$.

Man erhält dieselben entweder durch Zersetzung des äthersulfokohlensauren Aethyloxyds mit Alkalien, wobei zugleich Mercaptan auftritt (Debus):

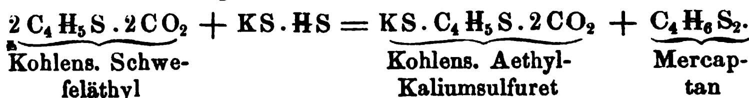


$$\underbrace{2\,C_4H_5O\,.\,2\,CS_2}_{\text{Aethersulfokohlens. Aethyloxyd}} + KO\,.\,HO = \underbrace{KS\,.\,C_4H_5S\,.\,2\,CO_2}_{\text{Kohlens. Aethyl-Kaliumsulfuret}} + \underbrace{C_4H_6S_2}_{\text{Mercaptan}}.$$

oder durch Zersetzung des sogenannten kohlensauren Schwefeläthyls mit Kalihydrat oder Kaliumsulfhydrat, nach folgenden Gleichungen (Debus):



$$\underbrace{2\,C_4H_5S\,.\,2\,CO_2}_{\text{Kohlens. Schwefeläthyl}} + KO\,.\,HO = \underbrace{KS\,.\,C_4H_5S\,.\,2\,CO_2}_{\text{Kohlens. Aethyl-Kaliumsulfuret}} + \underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}}$$

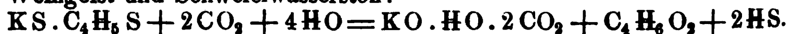


$$\underbrace{2\,C_4H_5S\,.\,2\,CO_2}_{\text{Kohlens. Schwefeläthyl}} + KS\,.\,HS = \underbrace{KS\,.\,C_4H_5S\,.\,2\,CO_2}_{\text{Kohlens. Aethyl-Kaliumsulfuret}} + \underbrace{C_4H_6S_2}_{\text{Mercaptan}}.$$

Kohlensaures Aethyl-Kaliumsulfuret: $KS.C_4H_5S.2CO_2$. Zur Darstellung desselben löst man 1 Thl. äthersulfokohlensaures Aethyloxyd in möglichst wenig 90proc. Alkohol, setzt eine concentrirte Lösung von 2 Thl. Kalihydrat in Alkohol zu und bringt die Mischung, nachdem sie einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hat, in Eiswasser, so erstarrt sie zu einem Brei von Krystallen, die man durch Auflösen in möglichst wenig Alkohol von 20° C. und Abkühlen der Flüssigkeit auf 0° C. umkrystallisirt. Die von der ersten Krystallisation abgepresste Mutterlauge enthält ausser demselben Salz wesentlich Mercaptan. Die Krystalle haben eine durch die Formel $C_6H_5KO_4S_2$ ausdrückbare Zusammensetzung. Kolbe nennt diesen Körper schwefeläthylkohlensaures Schwefelkalium.

Nach Chancel erhält man dasselbe Salz auch beim Einleiten eines Stromes von Kohlensäure in eine alkoholische Lösung von Schwefeläthyl-Schwefelkalium (Kaliummercaptan); seiner Formel nach enthält es beide Verbindungen gerade in sich.

Beim raschen Erkalten der alkoholischen Lösung dieses Salzes scheidet es sich in langen, dünnen Nadeln, bei langsamer Abkühlung in farblosen, glänzenden, prismatischen Krystallen aus, die dem äthersulfokohlensauren Kali isomorph zu sein scheinen. Es ist nicht zerfliesslich, löst sich aber sehr leicht in Wasser auf. Die wässerige Lösung zersetzt sich allmälig beim Stehen in der Kälte, augenblicklich beim Kochen in kohlensaures Kali, Schwefelkalium, Mercaptan und Alkohol. In Weingeist löst es sich bei 15° bis 20° C. in beträchtlicher Menge, doch krystallisirt der grösste Theil beim Abkühlen auf 0° C. heraus. Beim Kochen mit Alkohol zersetzt es sich in kohlensaures Kali, Weingeist und Schwefelwasserstoff:



$$KS\,.\,C_4H_5S + 2\,CO_2 + 4\,HO = KO\,.\,HO\,.\,2\,CO_2 + C_4H_6O_2 + 2\,HS.$$

In Aether ist es wenig löslich und aus der alkoholischen Lösung wird es durch Aetherzusatz zum grössten Theil abgeschieden. In trockenem Zustande, oder in wässeriger Lösung, mit Salzsäure, verdünnter Salpetersäure oder Essigsäure zusammengebracht, zerfällt es sofort in Alkohol, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und in das Kalisalz der angewandten Säure.

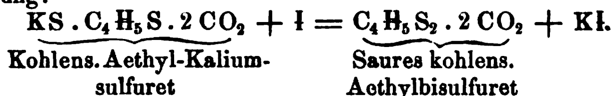
Die Lösung des Salzes wird durch die löslichen Salze der Alkalien und alkalischen Erden, durch schwefelsaures Kadmiumoxyd, Nickeloxydul, Zinkoxyd und Chromoxyd nicht gefällt. Auf Zusatz von schwefelsaurem Kupferoxyd entsteht ein gelber, mit einem ölartigen Körper imprägnirter Niederschlag, mit essigsaurem Bleioxyd ein weisser, krystallinischer, mit salpetersaurem Silberoxyd ein weisser käsiger Niederschlag. Mit Quecksilberchlorid erhält man eine schwache Fällung, anscheinend Quecksilberchlorür enthaltend, und auf der Oberfläche der Flüssigkeit scheidet sich ein gelbes Oel ab.

Beim Erhitzen schmilzt es, schwärzt sich und entwickelt einen nach äthersulfokohlensaurem Aethyloxyd riechenden Dampf, der an den kälteren Theilen des Apparates sich zu einer farblosen Flüssigkeit condensirt. Der zum Glühen (?) erhitzte Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einer schwarzen in Wasser mit Sepiafarbe löslichen Masse, die feuch-

tes Silber schwärzt. Die wässerige Lösung des Salzes, mit kohlensaurem Kali und Bleioxyd gekocht, giebt Schwefelblei, kohlensaures Kali und Alkohol.

In trockenem Zustande lässt es sich unverändert aufbewahren; feucht in ein verschlossenes Glas eingefüllt, zersetzt es sich wie beim Kochen in Alkohol, Schwefelwasserstoff und zweifach-kohlensaures Kali. Es muss jedoch bemerkt werden, dass Debus niemals den Alkohol direct unter den Zersetzungsproducten nachweisen konnte.

Verwandlung des kohlensauren Aethyl-Kaliumsulfurets durch Jod. Bringt man zu einer alkoholischen Lösung des Kalisalzes Jod, bis ein Ueberschuss davon sich durch Färbung bemerklich macht, und entfernt letzteren wieder durch Zufügen von etwas mehr Kalisalz, so fällt auf Zusatz von Wasser ein farbloses Oel nieder, während die Flüssigkeit nur Jodkalium gelöst enthält. Dieses der Formel $C_4H_5S_2 . 2CO_2$ entsprechend zusammengesetzte Oel wurde von dem Entdecker desselben (Debus) saures kohlensaures Aethylbisulfuret benannt; seine Entstehung lässt sich darstellen durch die Gleichung:

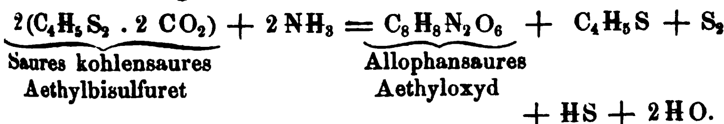


$$\underbrace{KS . C_4H_5S . 2CO_2}_{\text{Kohlens. Aethyl-Kalium-sulfuret}} + I = \underbrace{C_4H_5S_2 . 2CO_2}_{\text{Saures kohlens. Aethylbisulfuret}} + KI.$$

Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, leicht in starkem Alkohol und Aether löslich. Auf Papier macht es Fettflecken. Beim Erhitzen zersetzt es sich. Mit alkoholischer Kalilauge bildet es kohlensaures Aethyl-Kaliumsulfuret, $KS . C_4H_5S . 2CO_2$, unter Abscheidung von Schwefel. Quecksilberchlorid, Platinchlorid und essigsaures Bleioxyd bringen keinen Niederschlag mit demselben hervor. In seinem Verhalten zeigt es eine gewisse Analogie mit dem sogenannten Aethylbioxysulfocarbonat, nur ist es weit beständiger als letzteres. So zersetzt es sich nicht in der Kälte, wohl aber beim Erwärmen mit Schwefelsäure und Salpetersäure. Durch wässeriges Ammoniak entsteht, unter Abscheidung von Schwefel, Schwefelammonium kohlensaures Ammoniak und eine krystallinische Substanz, wahrscheinlich Urethan.

Zersetzt man saures kohlensaures Aethylbisulfuret in ätherischer Lösung durch trockenes Ammoniak, so scheidet sich alsbald Schwefel ab; filtrirt man, destillirt den Aether, das Schwefelammonium und Ammoniak ab, so krystallisirt aus dem Rückstand allophansaures Aethyloxyd und es scheidet sich ein gelbes Oel ab, wahrscheinlich Zweifach-Schwefeläthyl. Die Mutterlaugen geben ferner einen neutralen in Nadeln krystallisirenden Körper und eine amorphe der Stärke ähnliche Substanz, beide in sehr geringer Menge.

Die Hauptzersetzung des Aethers durch Ammoniak lässt sich durch folgende Gleichung darstellen:



$$\underbrace{2(C_4H_5S_2 . 2CO_2)}_{\text{Saures kohlensaures Aethylbisulfuret}} + 2NH_3 = \underbrace{C_8H_8N_2O_6}_{\text{Allophansaures Aethyloxyd}} + C_4H_5S + S_2 + HS + 2HO.$$

Kohlensaures Aethyl-Bleisulfuret, $PbS . C_4H_5S . 2CO_2$ (Debus). Es schlägt sich als krystallinisches Pulver nieder, wenn

man essigsaures Bleioxyd einer Auflösung von kohlensaurem Aethyl-Kaliumsulfuret zusetzt. Von beiden Salzen darf kein Ueberschuss vorhanden sein, weil der Niederschlag in beiden löslich ist. In Alkohol und Aether ist die Verbindung schwer löslich, unlöslich in Wasser. Löst man das Salz in Alkohol von 50° C. und lässt die Lösung freiwillig an der Luft verdampfen, so hinterbleibt es in glänzenden weissen concentrisch vereinigten Nadeln. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in Schwefelblei und einen widrig riechenden Körper. Auch beim Erhitzen für sich hinterlässt es Schwefelblei und eine flüchtige, ätherartige Substanz. Durch Essigsäure wird es nicht verändert, von Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure und Jod wird es wie das Kalisalz zersetzt. Durch Schwefelkalium wird es unter Abscheidung von Schwefelblei wieder in das vorhergehende Kalisalz verwandelt.

Kohlensaures Aethyl-Silbersulfuret, $AgS . C_4H_5S . 2CO_2$. Es fällt auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu der Lösung von kohlensaurem Aethyl-Kaliumsulfuret in weissen Flocken nieder, die sich leicht zu einer pflasterartigen Masse vereinigen. Schon bei gelinder Erwärmung für sich oder in Berührung mit Wasser zerfällt es unter Bildung von Schwefelsilber; auch im Lichte schwärzt es sich.

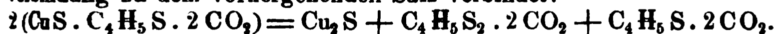
Kohlensaures Aethyl-Zinksulfuret fällt nicht beim Vermischen des Kalisalzes mit schwefelsaurem Zinkoxyd nieder, sondern hinterbleibt beim Abdampfen im Vacuum; durch Ausziehen mit Alkohol und Eindampfen im Vacuum erhält man es, obwohl nicht ganz rein, als weissen, talkartigen Körper, welcher in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich ist, aber sich leicht unter Bildung von Schwefelzink und Kohlensäure zersetzt.

Verwandlung des kohlensauren Aethyl-Kaliumsulfurets mit schwefelsaurem Kupferoxyd. Eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Aethyl-Kaliumsulfuret giebt auf Zusatz von schwefelsaurem Kupferoxyd einen im ersten Moment weissen, nach wenigen Minuten aber gelben und schmierigen Niederschlag. Vermuthlich entsteht anfangs die der Kaliumverbindung entsprechende Kupferverbindung, die aber rasch zerfällt, wobei kohlensaures Aethyl-Kupfersulfuret mit Kupfersubsulfuret und ein zweiter ölartiger Körper sich bilden, dem Debus die Formel $C_{12}H_{10}O_8S_3$ giebt. Wäscht man den Niederschlag mit Wasser aus, löst ihn darauf in kaltem Alkohol, dampft im Vacuum ein und behandelt den Rückstand mit Aether, so lassen sich beide Körper trennen, indem die Kupferverbindung vom Aether ungelöst gelassen wird, der andere Körper aber sich löst und durch Eindampfen für sich erhalten wird.

Kohlensaures Aethyl-Kupfersulfuret mit Kupfersubsulfuret, $3(C_4H_5S . CuS . 2CO_2) + Cu_2S$. Es hinterbleibt beim Verdunsten der alkoholischen Lösung als gelbes, amorphes Pulver; es wird nicht von Wasser, sehr wenig von Aether, ziemlich leicht von Alkohol gelöst. Beim Erhitzen für sich schmilzt es noch unter 100° C. zu einer theerartigen Masse, aus der bei höherer Temperatur eine ätherartige Flüssigkeit entweicht. Salzsäure, selbst verdünnte, zersetzt es leicht in Kupferchlorid und gasförmige, nach Aether riechende Körper. Ammoniak entzieht ihm Kupfer unter Abscheidung einer ölartigen Substanz; Kalilauge färbt es dunkler gelb, und löst es zum Theil zu einer blauen Flüssigkeit.

Das zweite bei dieser Zersetzung entstehende Product hat Debus

saures kohlensaures Aethylbisulfuret mit saurem kohlensauren Aethylsulfuret genannt, oder dessen Formel $C_4H_5S_2 . 2CO_2 + C_4H_5S . 2CO_2$ geschrieben. Seine Entstehung aus der normalen Kupferverbindung erklärt sich einfach durch Austreten von Halbschwefelkupfer, welches sich mit einem anderen Theile der normalen Kupferverbindung zu dem vorhergehenden Salz verbindet:

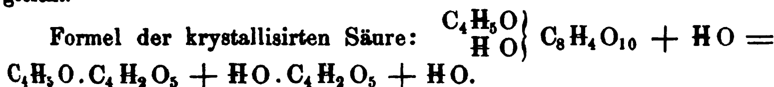


$$2(CuS . C_4H_5S . 2CO_2) = Cu_2S + C_4H_5S_2 . 2CO_2 + C_4H_5S . 2CO_2.$$

Die neue Verbindung hinterbleibt, wie oben erwähnt, beim Eindampfen der ätherischen Lösung, ist aber noch mit etwas Kupfersalz gemengt, wovon man sie leicht durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure befreit.

Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether. Es lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren, sondern liefert beim Erhitzen ätherartige Producte und einen festen Körper, wahrscheinlich Schwefel. Mit einer alkoholischen Kalilösung erwärmt erhält man, wie es scheint, kohlensaures Aethyl-Kaliumsulfuret, kohlensaures Kali und Schwefel. *A. S.*

Aethertraubensäure (*Acide éthyl-paratartrique*). Entdeckt von Guérin-Varry[1]) (1836). Die Säure bildet sich unter denselben Umständen wie die Aetherweinsäure (s. d.), der sie überhaupt sehr gleicht.



Formel der krystallisirten Säure: $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ HO \end{matrix}\right\} C_8H_4O_{10} + HO = C_4H_5O . C_4H_2O_5 + HO . C_4H_2O_5 + HO.$

Man erhitzt 1 Thl. Traubensäure mit 5 Thln. absolutem Alkohol in einer Retorte, und giesst zuweilen das Ueberdestillirte zurück, bis der Rückstand beim Verdunsten zur Syrupsconsistenz keine Krystalle mehr absetzt. Man verdünnt hierauf mit Wasser, sättigt mit kohlensaurem Baryt und verdampft die filtrirte Lösung bei 50° bis 60° C. Aus dem krystallisirten Barytsalz wird durch verdünnte Schwefelsäure die Aethertraubensäure abgeschieden, und durch Eindampfen im Vacuum krystallisirt erhalten.

Die Krystalle gleichen denen der Aetherweinsäure, von denen sie sich jedoch durch Verschiedenheit in der Neigung der Flächen, sowie durch den Gehalt von 1 Aeq. Krystallwasser unterscheiden; sie sind zerfliesslich. Gegen Wasser, Alkohol und Aether verhalten sie sich wie die Aetherweinsäure, die Lösung ist nicht circularpolarisirend; beim Kochen zersetzt sie sich in Alkohol und Traubensäure. *(H. K.) A. S.*

Aethertraubensaure Salze. Sie werden auf dieselbe Weise erhalten wie die ätherweinsauren Salze, mit denen sie in dem Verhalten gegen Wasser, Alkohol, die Alkalihydrate und die Wärme fast ganz übereinstimmen; doch geben sie meist weniger schöne Krystalle; sie enthalten meistens 2 Aeq. Krystallwasser, welches im Vacuum über Schwefelsäure entweicht.

Aethertraubensaurer Baryt, $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ BaO \end{matrix}\right\} C_8H_4O_{10} + 2aq.$, bildet warzenförmige, aus feinen Prismen zusammengewachsene Krystallgruppen. Er ist unlöslich in Alkohol.

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXII, p. 70. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. IX, S. 360. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXII, S. 287.

Aethertraubensaures Kali: $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\KO\end{matrix}\right\}C_8H_4O_{10} + 2\,aq.$ Monoklinometrische Prismen, deren Endflächen sich vor den Prismenflächen durch grösseren Glanz auszeichnen.

Aethertraubensaures Silberoxyd, $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\AgO\end{matrix}\right\}C_8H_4O_{10}$, fällt beim Vermischen der Lösung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd krystallinisch nieder, da es in Wasser wenig löslich ist. Im Licht schwärzt es sich leicht. (*H. K.*) *A. S.*

Aetherunterschwefelsäure [1]), Isäthionsäure, Aetherschwefelsäure von Berzelius, *Acide iséthionique.* Entdeckt von Magnus 1833.

Formel: $HO . C_4H_5S_2O_7$.

Die Säure bildet sich bei der Zersetzung der Aethionsäure durch kochendes Wasser; ferner aus schwefelsaurem Aethyloxyd, wenn dieses mit Wasser in Berührung kommt, und man erhält sie daher stets, wenn wasserfreie Schwefelsäure erst mit ölbildendem Gas, Aether oder Alkohol in Berührung gebracht und die entstandenen Verbindungen mit Wasser gekocht werden. Aber auch das Schwefelsäurehydrat erzeugt, wenn es mit Alkohol oder Aether stark erhitzt wird, so dass Schwärzung stattfindet, stets diese Säure, welche sich daher in dem Rückstande von der Aetherbereitung vorfindet.

Zur Darstellung der freien Säure verschafft man sich erst das Barytsalz derselben und zerlegt dieses durch verdünnte Schwefelsäure.

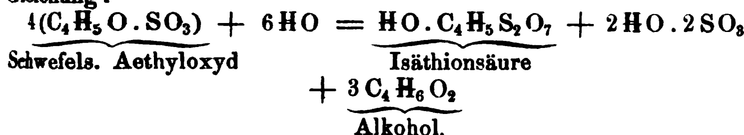
Man sättigt mit Eis umgebenen Aether mit dem Dampfe wasserfreier Schwefelsäure, wobei hauptsächlich schwefelsaures Aethyloxyd entsteht, die Bildung von schwefliger Säure und anderen Stoffen jedoch nicht ganz zu hindern ist. Die noch überschüssigen Aether enthaltende Flüssigkeit wird mit 4 Thln. Wasser verdünnt, wobei das schwefelsaure Aethyloxyd, im Aether gelöst, als leichte Schicht sich von der wässerigen Lösung trennt. Ohne nun die Aetherlösung abzunehmen (was nach Liebig's früherer Vorschrift geschehen sollte), erwärmt man erst gelinde auf dem Sandbade, bis der Aether verdunstet ist, kocht hierauf unter zeitweiser Erneuerung des verdampften Wassers 4 bis 5 Stunden lang, oder überhaupt so lange sich noch Alkoholdämpfe entwickeln, sättigt hierauf mit kohlensaurem Baryt, filtrirt von dem niederfallenden schwefelsauren Baryt ab und dampft die Lösung zur Krystallisation ein. Bei einer gewissen Krystallisation scheiden sich hierbei vierseitige glänzende farblose Blättchen von methionsaurem Baryt, $2\,BaO . C_2H_2 . 2\,S_2O_5 + 4\,aq.$, aus, den man durch Zusatz von etwas Weingeist, worin er unlöslich ist, völlig abscheidet. Das Filtrat wird endlich zur Syrupsconsistenz eingedampft, worauf es beim Stehen krystallisirt.

Bei dieser Darstellung zerfällt das anfangs entstandene schwefelsaure Aethyloxyd in Aetherschwefelsäure, Aetherunterschwefelsäure und Alkohol; die freie Aetherschwefelsäure aber wird bei längerem Kochen in freie Schwefelsäure und Alkohol zerlegt, so dass zuletzt

---

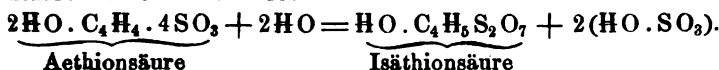
[1]) Literatur: Magnus, Pogg. Annal. Bd. XXVII, S. 378; Annal. d. Pharm Bd VI, S 162. — Liebig, Annal. d. Pharm. Bd. XIII, S. 32 u Bd. XXV, S. 32 — Regnault, Annal. de chim et de phys. [2.] T. LXV, p. 98; Annal. d. Pharm Bd. XXV, S. 32, u. Journ. f. prakt. Chem. Bd. XII, S. 109. — Strecker, Annal d. Chem. u. Pharm. Bd. XCI, S. 97.

(ausser geringen Quantitäten von Methionsäure, die einer anderen Zersetzung ihre Entstehung verdanken) nur Aetherunterschwefelsäure und freie Schwefelsäure in der Flüssigkeit gelöst sind; letztere wird durch Baryt abgeschieden. Die Endzersetzung geschieht also nach der Gleichung:



$$\underbrace{4(C_4H_5O \cdot SO_3)}_{\text{Schwefels. Aethyloxyd}} + 6HO = \underbrace{HO \cdot C_4H_5S_2O_7}_{\text{Isäthionsäure}} + 2HO \cdot 2SO_3 + \underbrace{3\,C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}}$$

Zur Darstellung des ätherunterschwefelsauren Baryts aus Aethionsäure scheidet man diese durch Zusatz von Schwefelsäure aus ihrem Barytsalz ab, kocht die Flüssigkeit einige Zeit und sättigt sie wieder mit Baryt. Beim Abdampfen krystallisirt ätherunterschwefelsaurer Baryt. Die Aethionsäure zerfällt nämlich beim Kochen mit Wasser in Isäthionsäure und Schwefelsäure:



$$\underbrace{2HO \cdot C_4H_4 \cdot 4SO_3}_{\text{Aethionsäure}} + 2HO = \underbrace{HO \cdot C_4H_5S_2O_7}_{\text{Isäthionsäure}} + 2(HO \cdot SO_3).$$

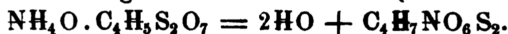
Durch Auflösen des Barytsalzes in Wasser, sorgfältiges Ausfällen des Baryts mit verdünnter Schwefelsäure und Eindampfen des Filtrats erhält man die freie Säure.

In concentrirter Form wurde sie früher als Syrup, von sehr saurem Geschmack erhalten, der jedoch bei längerem Stehen über Schwefelsäure sich in farblose Krystallnadeln verwandelt, die leicht zerfliessen (Strecker). Die verdünnte Lösung der Säure lässt sich ohne Veränderung kochen; die concentrirte Säure zersetzt sich beim Erwärmen.

A. S.

Aetherunterschwefelsaure Salze. Die Aetherunterschwefelsäure bildet mit allen Basen in Wasser lösliche, meist leicht krystallisirbare Salze. Ihre allgemeine Formel ist: $MO \cdot C_4H_5S_2O_7$. Dieselben zersetzen sich beim Kochen mit Wasser nicht, vertragen in der Regel im trockenen Zustande eine Temperatur von 200° bis 300° C. ohne Zersetzung; in höherer Temperatur schwärzen sie sich, entwickeln knoblauchartig riechende Dämpfe und hinterlassen schwefelsaures Salz nebst Schwefelmetall. Mit überschüssigem Kalihydrat erhitzt, entwickelt sich Wasserstoffgas, und die geschmolzene Masse enthält gleiche Atome schwefelsaures und schwefligsaures Kali, also ebenso als wenn man ein unterschwefelsaures Salz mit Kalihydrat erhitzt hätte (Liebig). Die ätherunterschwefelsauren Salze sind in trockenem Zustande den trockenen ätherschwefelsauren Salzen isomer, unterscheiden sich aber wesentlich von ihnen durch grössere Beständigkeit, sowie dadurch, dass sie unter keinen Umständen Alkohol oder andere Aethylverbindungen geben, was bei letzteren Salzen so leicht durch doppelte Zersetzung geschieht. Wegen dieser Eigenschaften hat Liebig früher in denselben Unterschwefelsäure in inniger (gepaarter) Verbindung mit C_4H_4O angenommen, wobei indessen in den Salzen der Säure 1 Aeq. Krystallwasser vorauszusetzen ist, welches durch Hitze (selbst bei 300° C.) sich nicht austreiben lässt. Berzelius schloss sich dieser Theorie insofern an, als auch er Unterschwefelsäure annahm, jedoch in Verbindung mit Aethylbioxyd, $C_4H_5O_2$, so dass dann allgemein die Formel der Salze $MO \cdot C_4H_5O_2 \cdot S_2O_5$ sich schreiben liesse.

Aetherunterschwefelsaures Ammoniumoxyd, NH_4O . $C_4H_5S_2O_7$, wird aus dem Barytsalz durch Fällung und Eindampfen d Lösung in grossen schiefrhombischen Säulen (Octaëdern, nach Regnau erhalten. Sie sind farblos und schmelzen bei 130° C. ohne Gewichtsv änderung; in höherer Temperatur bei 200° bis 210° C. verwandeln sich unter Entwickelung von Wasser in Taurin (Strecker):



$$\underbrace{NH_4O \, . \, C_4H_5S_2O_7}_{\text{Aetherunterschwefels. Ammoniak}} = 2HO + \underbrace{C_4H_7NO_6S_2}_{\text{Taurin}}.$$

Es finden hierbei indessen stets secundäre Verwandlungen sta so dass die Masse sich bräunt und viel weniger Taurin liefert, als ol ger Gleichung entspricht.

Aetherunterschwefelsaurer Baryt: $BaO \, . \, C_4H_5S_2O_7$. D Darstellung des Salzes ist oben beschrieben worden. Es bilden bei Stehen der concentrirten Lösung ziemlich grosse, halbdurchsichti Krystalle, oder sechsseitige, durchsichtige Tafeln. In Wasser ist leicht löslich. wenig in Alkohol, doch leichter löslich in verdünnte Weingeist als der äthionsaure Baryt. Die Krystalle verlieren b 300° C. nicht an Gewicht, schmelzen bei etwa 320° C. und zersetz sich in höherer Temperatur unter heftigem Aufblähen, welches jedo durch Zusatz weniger Tropfen Schwefelsäure zu verhindern ist.

Aetherunterschwefelsaures Kali, $KO \, . \, C_4H_5S_2O_7$, dur Fällen des Barytsalzes mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Kali da zustellen. Es bildet rhombische Säulen und glänzende, dem chlorsaur Kali ähnliche Blättchen. Es verändert sich nicht beim Erhitzen a 300° C., schmilzt zwischen 300° und 350° C. zu einer wasserhell Flüssigkeit, welche beim Erkalten porcellanartig-faserig erstarrt. G gen 400° C. zersetzt es sich. In Wasser ist es leicht löslich; heiss Weingeist löst es und scheidet es beim Erkalten in Blättern ab.

Isäthionsaures Kupferoxyd, $CuO \, . \, C_4H_5S_2O_7 + 2 aq.$, wir aus dem Barytsalz durch Zersetzung mit Kupfervitriol beim Eindampf in meergrünen, durchsichtigen und luftbeständigen Octaëdern (Liebig Regnault) erhalten. Sie verlieren beim Erhitzen bis 130° C. ihr Kr stallwasser und werden weiss. *(J. L.) A. S.*

Aetherweinsäure[1]), Aetherweinsteinsäure, *Acide éthy tartrique*, *Acide tartrovinique*. Von Morian 1814 zuerst bemerkt, vo Trommsdorff richtig erkannt, von Guérin-Varry genauer unte sucht.

Formel der krystallisirten Säure: $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ HO \end{matrix}\right\} C_8H_4O_{10}$ oder C_4H_5O $C_4H_2O_5 + HO \, . \, C_4H_2O_5$.

Die Säure bildet sich langsam beim Stehen einer Lösung vo Weinsäure in Alkohol, rascher beim Erwärmen derselben. Zu ihre Darstellung kocht man absoluten Alkohol längere Zeit mit Weinsäure verdünnt hierauf mit Wasser und sättigt mit kohlensaurem Baryt. Es fällt hierbei die freie Weinsäure in Verbindung mit Baryt nieder, wäh rend ätherweinsaurer Baryt gelöst bleibt und durch Abdampfen kry-

---

[1]) Literatur: Morian, Tromsd. Journ. Bd. XXIII, S. 43. — Trommsdorff, Tromsd. Journ. Bd. XXIV, S. 11. — Guerin Varry, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXII, p. 57. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. VIII, S. 197 u. Bd. IX, S. 860. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIX, S. 198 u. Bd. XXII, S. 257.

stallisirt erhalten wird. Durch Zersetzen desselben mit einer passenden Menge Schwefelsäure erhält man die Aetherweinsäure in Lösung, und durch Eindampfen bei gelinder Wärme, zuletzt im Vacuum, krystallisirt.

Die Säure krystallisirt in farblosen, langen, schiefen Prismen; sie ist geruchlos, von angenehmem, zugleich süssem und saurem Geschmack. In Alkohol und Wasser ist sie leicht löslich, an der Luft zerfliesslich, in Aether unlöslich. Die wässerige Lösung zersetzt sich bei längerem Kochen völlig in Weinsäure und Alkohol. Zink und Eisen löst sie unter Wasserstoffentwickelung.

Sie wird bei 30° C. weich, bildet bei 90°C. eine syrupdicke Flüssigkeit und fängt bei 140°C. an zersetzt zu werden. Bei 165°C. kocht sie förmlich und entwickelt Alkohol, Wasser, Essigäther, Essigsäure, ölbildendes Gas und Kohlensäure. Sie verbrennt mit blauer Flamme unter Verbreitung des Geruchs nach Brenzweinsäure.

Durch Salpetersäure wird sie in Essigsäure, Kohlensäure und Oxalsäure verwandelt.

Sie wirkt auf polarisirtes Licht in gleicher Weise, aber stärker als Weinsäure. *(H. K.) A. S.*

Aetherweinsaure Salze. Die Aetherweinsäure bildet mit 1 Aeq. Metalloxyd neutrale Salze, ausserdem bildet sie noch basische Salze. Sie krystallisiren meist leicht und fühlen sich fettig an. Fast alle lösen sich leicht in Wasser, sowie in schwachem Weingeist, weniger in starkem. Beim Kochen der wässerigen Lösung verwandeln sie sich unter Entwickelung von Alkohol allmälig in zweifach-weinsaure Salze. Beim Erhitzen mit Alkalien auf 160° bis 170°C. entwickeln sie Weingeist, Essigäther und ein sehr bitteres Oel. Sie enthalten mit Ausnahme des Silbersalzes Krystallwasser, welches sie im Vacuum über Schwefelsäure verlieren.

Aetherweinsaures Ammoniumoxyd krystallisirt in feinen, seideglänzenden, biegsamen Nadeln.

Aetherweinsaurer Baryt: $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\BaO\end{matrix}\right\} C_8H_4O_{10} + 2\,aq.$ Die wässerige Lösung der Säure giebt beim Eintropfen in Barytwasser anfangs einen weissen Niederschlag (basisches Salz?), der bei Zusatz von mehr Säure fast völlig verschwindet. Ein Ueberschuss von Säure bewirkt nochmals eine Fällung, die in Salpetersäure schwieriger löslich ist als der erste Niederschlag. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung des neutralen Salzes hinterbleibt es in schiefen rhombischen Säulen und perlmutterglänzenden Tafeln, welche in 2,6 Thln. Wasser von 23°C. und in 0,8 Thln. kochendem Wasser sich lösen lassen; sie sind unlöslich in absolutem Alkohol oder Holzgeist. Sie schmelzen bei 200° C. unter Entwickelung von Alkohol und Aetherdämpfen.

Aetherweinsaures Bleioxyd. Durch Zusatz der Säure zu Bleizuckerlösung erhält man das Bleisalz in farblosen, nach dem Trocknen perlglänzenden kleinen Säulen, die in Aetherweinsäure schwer, in Salpetersäure leicht löslich sind.

Aetherweinsaures Kali: $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\KO\end{matrix}\right\} C_8H_4O_{10} + aq.$ Man fällt die Lösung des Barytsalzes durch schwefelsaures Kali, wobei man letzteres im Ueberschuss anwendet, dampft die Lösung zur Syrupsconsistenz

ein und zieht das Kalisalz mit Alkohol aus, der es beim Verdunsten in farblosen Säulen des rhombischen Krystallsystems hinterlässt. Es löst sich in seinem gleichen Gewicht kalten Wassers, in jeder Menge von kochendem. In Holzgeist und kaltem Alkohol ist es unlöslich, schwer löslich in kochendem absoluten Alkohol. Die Krystalle schmelzen bei 205° C. und verlieren im Vacuum 4 Procent Wasser oder 1 Aeq. (Guerin-Varry). Nach Dumas und Piria sind die Krystalle wasserfrei.

Aetherweinsaurer Kalk, $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ CaO \end{matrix}\right\} C_8H_4O_{10} + 5$ aq., krystallisirt in farblosen, rectangulären Säulen und Blättern. Sie schmelzen bei 100° C. im Krystallwasser; das trockene Salz schmilzt bei 210° C. und zersetzt sich bei 215° C.

Die wässerige Lösung der Säure schlägt aus Kalkwasser anfangs ein basisches Salz in weissen Flocken nieder.

Aetherweinsaures Kupferoxyd, $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ CuO \end{matrix}\right\} C_8H_4O_{10} + 6$ aq., schiesst aus der Lösung des Oxyds in der warmen wässerigen Säure in blauen, seideglänzenden, an der Luft verwitternden Nadeln an.

Aetherweinsaures Natron wird, wie das Kalisalz bereitet, in farblosen, bald rhombischen, bald rectangulären Blättern erhalten. Es enthält $2^1/_2$ Aeq. (?) Wasser.

Aetherweinsaures Silberoxyd, $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ AgO \end{matrix}\right\} C_8H_4O_{10}$, scheidet sich beim Vermischen des Kalisalzes mit überschüssigem salpetersauren Silberoxyd in nadelförmigen Krystallen aus. Man muss dasselbe mit kaltem Wasser waschen und unter 50° C. trocknen. Die farblosen Nadeln färben sich im Lichte erst rosenroth, hierauf dunkelroth, zuletzt braun. Bei 100° C. zersetzen sie sich auch unter Wasser. In Wasser sind sie wenig löslich.

Aetherweinsaures Zinkoxyd. Die Lösung von Zink in der wässerigen Säure liefert farblose, rectanguläre Säulen, die sich fettig anfühlen. *(H. K.) A. S.*

Aetherweinsäuren oder Aethersäuren werden zuweilen die sauren Verbindungen des Aethyloxyds mit unorganischen oder organischen Säuren genannt (s. bei Aethyloxyd, Verbindungen).

Aetheryl, ätherschwefelsaures syn. mit **Aetherol, ätherschwefelsaures.**

Aethionsäure[1]), Aetherdoppelschwefelsäure, Carbylschwefelsäure, *Acide éthionique.* Von Magnus 1833 entdeckt. Formel der wasserfreien Verbindung $= C_4H_4 . 4SO_3$; des Säurehydrats, wahrscheinlich: $2HO . C_4H_4 . 4SO_3$.

Als wasserfreie Aethionsäure ist die von Magnus Carbylsulfat genannte Verbindung zu betrachten.

Das genannte Carbylsulfat, die Sulfacetylsäure, *Acide sulface-*

---

[1]) Literatur: Magnus, Pogg. Annal. Bd. XXVII, S. 378 u. Bd. XLVII, S. 514. — Regnault, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXV, p. 98. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXV, S. 32. Journ. f. prakt. Chem. Bd. XII, S. 109. — Marchand, Pogg. Annal. Bd. XXXII, S. 466.

tylique, von Regnault, das vierfach schwefelsaure Aetherol, $C_4H_4 . 4SO_3$, wurde zuerst von Regnault aus ölbildendem Gas und wasserfreier Schwefelsäure erhalten, später von Magnus, welcher zuerst die Zusammensetzung desselben richtig ermittelte, aus Alkohol und wasserfreier Schwefelsäure dargestellt.

Zur Darstellung dieser Verbindung aus ölbildendem Gas lässt man dieses (nachdem es zuvor durch Kali und concentrirte Schwefelsäure gegangen und möglichst gereinigt worden) gleichzeitig mit dem Dampf der wasserfreien Schwefelsäure in ein U-förmiges Rohr treten, wobei sich die Wand desselben mit strahligen Krystallen überzieht. Sie enthalten stets überschüssige Schwefelsäure und werden durch längeres Einleiten von ölbildendem Gas, zuletzt bei 50° bis 60°C. möglichst zu sättigen gesucht, was jedoch kaum vollständig gelingt.

Aus Alkohol wurde sie von Magnus nach folgendem Verfahren erhalten. Wasserfreie Schwefelsäure wird in einer durch einen Glasstöpsel verschliessbaren Flasche aufgefangen und in dasselbe eine kleine etwa ½ Zoll weite, mit absolutem Alkohol gefüllte Glasröhre gestellt, welche fast bis an den Hals der Flasche reicht. Der Alkohol nimmt die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure auf, verdampft aber selbst auch theilweise; oft scheiden sich unmittelbar in der Röhre Krystalle ab, zuweilen muss man aber die Röhre herausnehmen und in eine zweite Flasche mit wasserfreier Schwefelsäure bringen, oder selbst noch in eine dritte. Die in der Röhre abgesetzten Krystalle sind mit rauchender Schwefelsäure benetzt; man giesst die Flüssigkeit möglichst von den Krystallen ab, bringt letztere auf einer warmen, porösen Thonplatte in das Vacuum neben Schwefelsäurehydrat, welches den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure absorbirt, während die Flüssigkeit von der porösen Platte aufgesogen wird. Man schmilzt sie, wenn sie nicht mehr an der Luft rauchen, in Glasröhren ein.

Regnault beschreibt die von ihm erhaltenen Krystalle als eine farblose, strahlige Masse, bei 80°C. schmelzend und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrend.

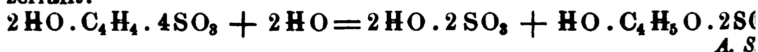
Bei Anwendung von Aether gelang es Magnus nicht, solche Krystalle darzustellen; doch bilden sich oft ähnliche Krystalle, wenn man in einen mit wasserfreiem Aether gefüllten Cylinder einen wasserfreie Schwefelsäure in Krystallen enthaltenden Kolben umdreht und die Dämpfe sich langsam mischen lässt.

Die Krystalle zerfliessen an der Luft und lösen sich in Wasser, so wie in Weingeist unter Wärmeentwickelung zu Aethionsäurehydrat. Es bildet sich hierbei indessen stets etwas Schwefelsäurehydrat, selbst beim langsamsten Mischen mit Wasser (Magnus erhielt von 100 Thln. Carbylsulfat 13 bis 22 Thle. freie Schwefelsäure). Diese Bildung von freier Schwefelsäure ist jedoch nicht von anhängender wasserfreier Schwefelsäure, sondern nur von weiterer Zersetzung der anfangs entstandenen Aethionsäure abzuleiten, da diese Säure äusserst leicht zerfällt.

Aethionsäurehydrat. Man erhält dasselbe durch Auflösen von Carbylsulfat in Wasser. Es ist indessen nicht nothwendig, das Carbylsulfat für sich rein darzustellen, sondern es genügt, in mit Eis umgebenem absoluten Alkohol die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure zu verdichten und die gelbliche ölartige Flüssigkeit, welche sich als eine Auflösung von Carbylsulfat in Alkohol ansehen lässt, in Wasser zu giessen.

Die verdünnte Säure wird hierauf in der Kälte mit kohlensaur Baryt neutralisirt, von dem niederfallenden schwefelsauren Baryt ab trirt und die Flüssigkeit in einer 100° C. nicht erreichenden Tempe tur, am besten im Vacuum eingedampft, bis das Salz sich auszuschei beginnt, worauf man durch Zusatz von absolutem Alkohol ausfällt u den Niederschlag mit Weingeist von 65 Proc. auswäscht. Diese I handlung hat hauptsächlich zum Zweck, den in der Lösung befindlic isäthionsauren Baryt (ätherunterschwefelsauren Baryt) abzuscheid weshalb man nicht zu viel Alkohol hinzufügen darf, welcher auch letz res Salz ausfällen würde. Der erste Niederschlag ist noch nicht rein, u muss daher wiederholt in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt w den. Der Alkohol wird von dem porösen Niederschlage fest zurück halten und letzterer muss daher nochmals in Wasser gelöst und du Abdampfen in niedriger Temperatur wieder in fester Form erhal werden.

Aus der wässerigen Lösung des Barytsalzes fällt man durch Z satz von Schwefelsäure den Baryt genau aus, und erhält dadurch v dünnte Aethionsäure, welche schon beim Abdampfen im Vacuu schneller beim Erwärmen in freie Schwefelsäure und Isäthionsä zerfällt:



$$2HO . C_4H_4 . 4SO_3 + 2HO = 2HO . 2SO_3 + HO . C_4H_5O . 2S($$

A. S

Aethionsaure Salze. Sie lassen sich aus dem Barytsa durch doppelte Zersetzung mit schwefelsauren Salzen erhalten. Sie kr stallisiren zum Theil, andere sind unkrystallinisch. Sie sind alle in Wass löslich, werden aber meist durch Zusatz von Alkohol gefällt. Be Erhitzen für sich entwickeln sie brenzliche Producte, schweflige Säu und Schwefel, und hinterlassen ein Gemenge von Kohle und schwef saurem Salz. Mit überschüssigem Kalihydrat erhitzt, bildet sich schw felsaures und schwefligsaures Kali, deren relative Menge von dem a gewandten Hitzgrad abhängt.

Die Formel der neutralen Salze ist wahrscheinlich $2MO . C_4H_4$ $4SO_3$, doch enthalten alle analysirten Salze 1 oder selbst 2 Aeq. Wa ser mehr, welche durch Hitze sich nicht austreiben lassen. Magn nimmt daher für die Salze die Formel $2MO . C_4H_5O . 4SO_3$ an.

Aethionsaures Ammoniak krystallisirt sehr leicht und vo ständig.

Aethionsaurer Baryt: $2BaO . C_4H_4 . 4SO_3 + HO$. D Darstellung desselben haben wir oben beschrieben. Das lufttrocke Salz verliert im Vacuum kein Wasser; es zersetzt sich bei 100°C.; höherer Temperatur entwickelt es Schwefelsäure und brenzliche Pr ducte. Es löst sich in 10 Thln. Wasser von 20° C.; die verdünnte L sung lässt sich ohne Zersetzung kochen, die concentrirte aber zerset sich selbst schon unter 100° C. Nach Marchand verliert das lu trockene Salz im Vacuum über Schwefelsäure 4,24 Proc., etwa 1 Ae Wasser. Doch scheint es zweifelhaft, ob das von Marchand unte suchte Salz rein war, da erst später (1839) Magnus die Darstellun der reinen äthionsauren Salze lehrte.

Das **äthionsaure Bleioxyd** und der **äthionsaure Kalk** kr stallisiren nicht und verhalten sich dem Barytsalz ähnlich.

Aethionsaures Kali, $2KO . C_4H_4 . 4SO_3 + HO$, wird durc Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kali erhalten; es kr

stallisirt sehr leicht. Die Krystalle verlieren weder im Vacuum über Schwefelsäure, noch beim Erhitzen Wasser, bevor sie sich zersetzen. Beim Erhitzen bläht es sich sehr stark auf, heftiger noch beim Befeuchten mit Schwefelsäure, dagegen weniger beim Erhitzen mit Salpetersäure.

Das äthionsaure Kupferoxyd krystallisirt schwierig.

Aethionsaures Natron, $2NaO.C_4H_4.4SO_3 + 2HO$, wird wie das Kalisalz dargestellt; es bildet schöne Krystalle, die weder unter der Luftpumpe über Schwefelsäure, noch beim Erhitzen bis 150°C. an Gewicht verlieren. Bei dieser Temperatur fangen sie zu schmelzen an und zersetzen sich unter starkem Aufblähen, Schwärzung und Entwickelung von Schwefel. *A. S.*

Aethiops alcalisatus. Ein obsolet gewordenes Quecksilberpräparat; es wurde durch Reiben von Krebssteinen mit metallischem Quecksilber, bis in dem grauen Pulver keine Quecksilberkügelchen mehr zu erkennen waren, bereitet. *J. L.*

Aethiops antimonialis, *Hydrargyrum stibiato-sulphuratum*, *Hydrargyrum et Stibium sulphurata*, Spiessglanzmohr, ein pharmaceutisches Präparat, welches, nach Huxham, durch Zusammenreiben von 4 Thln. Quecksilber, 3 Thln. Schwefelantimon und 2 Thln. Schwefel bereitet wird. Andere Vorschriften lassen 2 Thle. feingeschlämmtes schwarzes Schwefelantimon mit 1 Thl. Quecksilber verreiben. Jetzt schreiben die Pharmakopöen meistens noch den Zusatz von 1 Thl. Schwefel vor, oder sie lassen Schwefelantimon mit schwarzem Schwefelquecksilber mischen. Man befördert die Extinction des Quecksilbers durch Reiben der Masse mit Wasser unter gelinder Erwärmung und wählt dazu einen Mörser, dessen Pistill viel Fläche hat und gut in die Vertiefung des Mörsers passt.

Der aus Schwefelantimon und Quecksilber bereitete Spiessglanzmohr ist lediglich ein Gemenge von Schwefelspiessglanz mit fein zertheiltem Quecksilber. Ersteres lässt sich, nach Vogel, durch Kochen mit Kalilauge oder Salzsäure ausziehen; der Rückstand, in welchem man Quecksilberkügelchen bemerkt, ist in Salpetersäure völlig löslich. Erhitzt man aber das Präparat in einem Glasrohr, so entsteht Schwefelquecksilber auf Kosten des Schwefelantimons.

Der Spiessglanzmohr Huxham's und der neueren Pharmakopöen ist wahrscheinlich nichts als ein Gemenge von Schwefelquecksilber, Schwefelantimon und überschüssigem Schwefel. Er stellt ein schwarzgraues, schweres, geschmackloses Pulver dar. *Wp.*

Aethiops graphiticus. Ein ähnliches Präparat wie *Aethiops alcalisatus*, nur dass anstatt Krebssteinen Graphit bei seiner Darstellung genommen wurde. *J. L.*

Aethiops hypopnoicus, schweisstreibender Mohr (von ὑποπνέω, athmen, schwitzen), nannte man früher das durch Präcipitation aus Quecksilberoxydsalzen oder Sublimat mit Schwefelwasserstoffgas dargestellte schwarze Schwefelquecksilber. *Wp.*

Aethiops hypnoticus, s. *Aethiops narcoticus*.

Aethiops martialis. Mit diesem Namen bezeichnete man früher

ein Eisenpräparat von schwarzer Farbe, in der Regel ein Gemenge vo Eisenoxydul und Oxyd, aber in sehr wechselnden Verhältnissen. E wird auf die verschiedenste Weise dargestellt, theils durch Oxydatio von Eisen vermittelst Glühen in einem Strome Wasserdampf, ode durch theilweise Reduction von reinem Eisenoxyd. Die preussisch Pharmakopöe (1834) schreibt vor, Eisenoxyd, mit Baumöl befeuchte in einem verschlossenen Gefässe zu glühen. Man darf nur so viel O nehmen, dass ein kaum feuchtes Pulver entsteht. Dieses Präparat en hält unter allen Umständen Kohle, Kohleneisen und ein Gemenge vo Metall mit Oxydul. Leitet man Dämpfe von Oel über glühendes Eise oxyd, so erhält man ein stark abfärbendes, sammetschwarzes Pulve worin ebenfalls eine beträchtliche Menge von Metall und Kohle entha ten ist. Die Menge des eingemengten Metalls wechselt je nach d Menge von Oel und der Temperatur, der die Mischung ausgesetzt g wesen ist. Wird dieser Aethiops mit Kupferoxyd geglüht, so erhä man eine beträchtliche Menge Kohlensäure. Eine der besten Method ist unstreitig die von Vauquelin angegebene, durch Buchholz ve besserte, nach welcher Eisenoxyd mit Eisenfeile gemengt, heftig g glüht und durch Feinreiben und Schlämmen von dem unverbunden metallischen Eisen getrennt wird. *J. L.*

Aethiops mineralis, *Hydrargyrum sulphuratum nigru* mineralischer Mohr, Quecksilbermohr, ist ein pharmaceu sches Präparat, welches durch Zusammenreiben von Quecksilber m gewaschenen Schwefelblumen bereitet wird. Gewöhnlich werden v den Pharmakopöen gleiche Theile vorgeschrieben, doch haben eini auch das Verhältniss von 1 Thl. Schwefel zu $1^1/_2$ bis 2 Thln. Quec silber. Das Reiben geschieht in einem Mörser mit breitem Pistill, en weder unter öfterem Zusatz kleiner Mengen Wasser und bei gelind Erwärmung, oder ohne das. Nimmt man im letzteren Falle nur klei Portionen in Arbeit und reibt ununterbrochen, so kommt man schn zum Ziele, d. h. man erhält ein schwarzes Pulver, in dem sich au mit der Loupe keine Quecksilberkugeln mehr erkennen lassen. No schneller gelangt man dahin, wenn das Gemenge von Schwefel u Quecksilber gleich anfangs mit etwa $^1/_8$ Schwefelammonium angefeuc tet und damit rasch zur völligen Trockne gerieben wird. Das Schw felammonium erleidet hierbei eine Zersetzung, erkennbar durch d starken Ammoniakgeruch; es tritt ein wenig Schwefel an das Quec silber ab. Dies kann jedoch einen solchen Zusatz nicht verwerfli machen. Weniger zu empfehlen ist der Zusatz von Kalilauge od Schwefelleberlösung, weil hierdurch das Präparat leicht in rothen Zinn ber übergeht und hinterher auch längeres Auswaschen nöthig ist. I ist auch empfohlen worden, den *Aethiops mineralis* so darzustellen, da man das Quecksilber mit dem Schwefel allein oder mit Zusatz v Kalilauge, oder auch mit einer Schwefelleberlösung längere Zeit a geeignete Weise schüttelt, indem man z. B. das damit gefüllte Gefä an einem Mühlenrade oder an der Sägestange in einer Sägemühle b festigt; allein das Präparat wird so nicht leicht vollendet und mu nachher doch noch gerieben werden.

Aeltere Pharmakopöen lassen den Quecksilbermohr durch Zusa menschmelzen von Quecksilber und Schwefel darstellen. Zu dem En wird der Schwefel in einem gusseisernen oder irdenen Geschirr bei g

linder Hitze geschmolzen, das zuvor erwärmte Quecksilber unter fortwährendem Umrühren allmälig hinzugesetzt und das Product nach dem Erkalten zum feinsten Pulver gerieben.

Der Quecksilbermohr, durch Zusammenreiben bereitet, stellt ein schwarzes, schweres, der durch Schmelzen dargestellte ein mehr grauschwarzes, noch dichteres, geschmackloses Pulver dar. Er ist ein inniges Gemenge von amorphem Schwefelquecksilber mit Schwefel. Verdünnte Säuren zeigen keine Wirkung auf denselben, selbst concentrirte Salpetersäure löst daraus, wenn er richtig beschaffen ist, kein Quecksilber auf. Königswasser entfärbt ihn, bildet unter Gasentwickelung etwas Zinnober, Schwefelsäure und Quecksilberchlorid und scheidet Schwefel ab. Concentrirte Kali- oder Natron-Lauge löst anfangs den überschüssigen Schwefel auf, bei anhaltendem Kochen aber geht der durch Reiben bereitete Mohr zum Theil selber in Auflösung, ohne dass sich die Flüssigkeit färbt. Beim Erkalten trübt sie sich und setzt ausser Quecksilbermohr ein Salz in zarten, weissen Nadeln ab, welches, nach Brunner, aus $KS, HgS + 5 HO$ besteht und durch Wasser unter Abscheidung von schwarzem Schwefelquecksilber zersetzt wird. Der durch Schmelzen bereitete Quecksilbermohr wandelt sich beim Erhitzen mit Kalilauge öfters in Zinnober um, in welchen auch beide Arten des Präparates beim Erhitzen und Sublimiren übergehen. Der überschüssige Schwefel verflüchtigt sich zuerst. *Wp.*

Aethiops narcoticus s. *hypnoticus*, Kriel's schlafmachendes Pulver, nannte man früher das auf nassem Wege durch Fällen von Quecksilberoxydsalzen oder von Quecksilberchlorid oder -cyanid mittelst Schwefelwasserstoff bereitete Schwefelquecksilber, welches Präparat sich von dem eigentlichen Quecksilbermohr, dem *Aethiops mineralis* (s. d. Art.), dadurch unterscheidet, dass es nicht wie dieser einen Ueberschuss an Schwefel enthält. Wie es scheint, hat eine Verwechselung der Benennungen *Aethiops hypnoticus* und *hypopnoicus* stattgefunden. *Wp.*

Aethiops per se. Wenn unreines, fremde Metalle enthaltendes Quecksilber mit atmosphärischer Luft Wochen oder Monate lang heftig geschüttelt wird, so verwandelt sich das Quecksilber in ein graues Pulver, das man früher mit *Aethiops per se* bezeichnete. Die beigemischten Metalle, indem sie sich oxydiren, schliessen Quecksilberkügelchen ein und verhindern das Zusammenlaufen. Beim Pressen oder Erwärmen läuft aber das Quecksilber aus, und man behält z. B. beim Pressen kaum $1/_{100}$ vom Gewichte des Quecksilbers einer grauen Haut, welche die fremden Metalle im oxydirten Zustande gemengt mit etwas metallischem Quecksilber enthält. Chemisch reines Quecksilber bildet keinen *Aethiops per se.* *J. L.*

Aethiops saccharatus, ein inniges Gemenge von Quecksilber und Zucker, durch Zusammenreiben gewonnen. *Wp.*

Aethiops vegetabilis. Als Kropfmittel in früheren Zeiten geschätzte jodhaltige Kohle von *Fucus vesiculosus.* Die getrocknete Pflanze wurde in verschlossenen Gefässen, bis kein Rauch mehr sichtbar war, geglüht. *J. L.*

Aethogen s. Borstickstoff.

Aethokirrin. Die Blüthen von *Linaria vulgaris* enthalten einen gelben Farbstoff, der von Riegel abgeschieden und Aethokirrin (von *αἴθων* feurig und *κιῤῥος* gelb) genannt worden ist. Man erhält es aus dem weingeistigen Extract der Blüthen, indem man dieses zuerst mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist auszieht, die weingeistige Lösung abdampft und den Rückstand mit Aether behandelt, nach dessen Verdunstung es in kleinen krystallinischen, blassgelben Warzen zurückbleibt. Es ist geruch- und geschmacklos, leicht schmelzbar und, wie es scheint, unverändert sublimirbar. In Wasser ist es wenig löslich, leichter in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen. Auch in fetten Oelen löst es sich in geringer Menge. Die Lösungen sind blassgelb. Kaustische Alkalien lösen es mit rother, Aetzammoniak und kohlensaure Alkalien mit gelber Farbe, Säuren und Alaun erzeugen in dieser Lösung gelbe Niederschläge. Von concentrirten Säuren wird es mit rother Farbe gelöst. In der concentrirten wässerigen Lösung entsteht durch Zinnchlorür ein orangegelber, durch essigsaures Blei ein gelblichrother, durch Kupfersalze ein grünlichgelber und durch salpetersaures Quecksilberoxydul und Eisensalze ein bräunlicher Niederschlag.

(A. S.) Fe.

Aethonide nennt Balmain die Verbindungen des Aethogens (Borstickstoffs) mit Metallen, s. Borstickstoff.

Aethuminsäure nennt Berzelius die von Erdmann beschriebene und von ihm Thiomelansäure genannte, aus Alkohol und Schwefelsäure erhaltene schwarze Substanz, um dadurch an die Abstammung aus einer Aethylverbindung und zugleich an ihre Aehnlichkeit mit Huminsäure zu erinnern.

Die beim starken Erhitzen von Alkohol mit überschüssiger Schwefelsäure, bei der Darstellung von Aether, besonders von ölbildendem Gas, sich bildende schwarze Masse ward früher meistens für Kohle gehalten; Untersuchungen von Erdmann zeigten, dass dieser Körper Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Schwefel enthält. Es gelingt nicht leicht, den Körper von constanter Zusammensetzung zu erhalten, wohl deswegen, weil man es hier mit einem Gemenge verschiedener Substanzen zu thun hat. Erdmann gelang es, den Körper wiederholt wenigstens von gleicher procentischer Zusammensetzung zu erhalten, indem er absoluten Alkohol mit der acht- bis zehnfachen Gewichtsmenge Schwefelsäure auf 180° C. erhitzte, bis alle Flüssigkeit so weit verschwunden war, dass die Masse schwammige Klumpen bildete. Dieser schwarze dicke saure Rückstand hinterlässt nach dem Vermischen und Auswaschen mit siedendem Wasser eine schwarze kohlige, huminartige Masse, welche, sobald alle Schwefelsäure ausgezogen ist, sich ebenfalls anfängt aufzulösen und das Waschwasser braun zu färben. Sie bildet nach dem Trocknen eine schwarze amorphe Masse mit matter Oberfläche, röthet Lackmus und hält das Wasser sehr hartnäckig zurück. Sie verliert das Wasser erst bei 130° C., worauf sie ohne Zersetzung eine Temperatur von 170° C. verträgt. Sie löst sich im Wasser wenig mit brauner Farbe, auch von den Alkalien wird sie nicht gelöst, noch in ihrem Ansehen scheinbar verändert, soll sich aber damit in einem bestimmten Verhältnisse vereinigen. Erdmann [1]) fand für die bei

[1]) Journ. für prakt. Chem. Bd. XXI, S. 291.

130°C. getrocknete Säure die Zusammensetzung $C_{80}H_{24}S_8O_{20}$ und leitet daraus die Formel $C_{80}H_{22}O_9SO_8 + 2(HO.SO_3)$ ab; das Kalisalz soll nach der Formel $C_{80}H_{22}O_9SO_3 + 2(KO.SO_3) + 2HO$ zusammengesetzt sein. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass die Aethaminsäure keine einfache Verbindung, sondern ein Gemenge verschiedenartiger Substanzen ist. *(H. K.) Fe.*

Aethstannäthyl. Ein von Löwig entdecktes Radical, welches $Sn_4 . 4(C_4H_5)$ enthält (s. unter Zinn).

Aethyl, Radical der Aethylverbindungen, entdeckt von Frankland[1]).

Formel C_4H_5, im freien Zustande wahrscheinlich: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}$.

Die Existenz eines Radicals, C_4H_5, in dem Alkohol und den daraus ableitbaren Verbindungen wurde zuerst von Berzelius angenommen, später von Liebig und Anderen weiter verfolgt. Versuche zur Isolirung dieses Radicals wurden von Löwig angestellt, doch ohne Resultat, während es Frankland zuerst gelang dasselbe für sich zu erhalten. Letzterer erhielt es entweder durch Zersetzung des Jodäthyls mittelst Zink bei 150°C., oder aus Jodäthyl durch die Einwirkung des directen Sonnenlichtes, wobei das freie Jod durch Quecksilber weggenommen wurde.

Bei der ersten Methode wandte Frankland folgendes Verfahren an. Eine an einem Ende zugeschmolzene und daselbst stark verdickte Glasröhre (Fig. 32) von etwa 12 Zoll Länge, 1,8mm Dicke und 10mm innerem Durchmesser wird, nachdem man auf den Boden derselben Stücke von fein granulirtem Zink gebracht hat, am anderen Ende in eine feine Spitze ausgezogen und der Theil der Röhre, da wo diese eben anfängt sich zu verjüngen, auf ungefähr 1 Zoll Länge, dadurch stark verdickt, dass man diesen Theil in die heisseste Stelle der Flamme der Glasbläserlampe bringt und das Glas allmälig zusammenfallen lässt, bis zuletzt der innere Raum die Weite einer Capillarröhre besitzt. Man lässt hierauf durch die nachträglich zweimal rechtwinkelig gebogene Spitze etwa 6 Grm. Jodäthyl in die Röhre einsaugen, verbindet das äussere Ende *a* durch eine Kautschukröhre mit der Luftpumpe, evacuirt und schmilzt die Spitze, sobald das Jodäthyl zu kochen beginnt, mit dem Löthrohre bei *b* zu. Die Röhre wird alsdann aufrecht in ein offenes, tiefes mit Oel gefülltes Gefäss gestellt, so dass sie etwa zur Hälfte mit Oel umgeben ist, und langsam mit demselben auf 150° C. erhitzt, welche Temperatur man etwa zwei Stunden unterhält. Das Aethyl-

Fig. 32.



[1]) Literatur: Frankland, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXI, S. 171 u. Bd. LXXVII, S. 221. Pharm. Centralbl. 1850, S. 97 u. 1851, S. 369. — Wurtz, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLIV, p. 275; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVI, S. 364.

jodür zersetzt sich hierbei mit dem Zink und bildet Zinkjodür, Zinkäthyl (die weissen, an der Glaswand sich absetzenden Krystalle sind vielleicht eine Verbindung beider), so wie eine Flüssigkeit, welche etwa die Hälfte von dem Volumen des angewandten Aethyljodürs einnimmt. Die Zersetzung geht um so leichter vor sich, eine je grössere Oberfläche das Zink darbietet. Die hierbei entstandene Flüssigkeit besteht aus Aethyl, ölbildendem Gas und Aethylwasserstoff. Diese drei Körper sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, durch den starken Druck im Inneren der Röhre, der wohl 100 Atmosphären betragen mag, jedoch zum Theil zu Flüssigkeiten verdichtet. Die Trennung dieser verschiedenen Stoffe gründet sich auf Verschiedenheiten in der Flüchtigkeit derselben. Man stellt die kalt gewordene Röhre in eine Kältemischung von — 18° C., und bricht die äusserste Spitze der Röhre ab, worauf ölbildendes Gas und Aethylwasserstoffgas mit grosser Heftigkeit ausströmen, während das Aethyl erst später zu entweichen anfängt. Sobald die Heftigkeit der Gasentwickelung nachlässt, fängt die Flüssigkeit zu kochen an, welches man einige Zeit anhalten lässt, damit die beiden anderen Gase vollständig ausgetrieben werden. Man nimmt hierauf die Röhre aus der Kältemischung heraus, trocknet sie sorgfältig ab, und bringt die Spitze unter eine mit Quecksilber gefüllte Glocke, welche sich nach und nach mit Aethylgas füllt. Das Zinkäthyl ist weniger flüchtig und bleibt in der Röhre zurück. Das auf diese Weise aufgesammelte Aethylgas ist mit etwas Jodäthyl verunreinigt, welches man durch eine mit rauchender Schwefelsäure gefüllte Koakskugel, die man an einem Platindraht einführt, entfernt, worauf man die entstandene schweflige Säure durch eine Kugel von Kalihydrat wegnimmt.

Die Zersetzung des Jodäthyls durch das Sonnenlicht beginnt sehr schnell, setzt sich aber, wenn eine gewisse Menge Jod frei geworden ist, nicht weiter fort, wenn das freie Jod nicht weggenommen wird, was durch Schütteln mit Quecksilber leicht geschieht. Zur Darstellung der hierbei auftretenden Producte bringt man einige Tropfen Jodäthyl in mit Quecksilber gefüllte, umgestürzte Glasballons, setzt sie dem Sonnenlichte aus, am besten im Focus eines Brennspiegels, wobei sich der Ballon schnell mit Gas füllt und Jodquecksilber sich bildet. Das hierbei erhaltene Gas besteht zum grössten Theil aus Aethyl, doch enthält es stets Aethylwasserstoffgas und ölbildendes Gas beigemengt. Diese beiden letzten Gase verdanken ihre Entstehung einer weiteren Zerlegung des Aethyls, welches unter Verdoppelung seines Volumens in beide Gase zu gleichen Raumtheilen zerfällt:

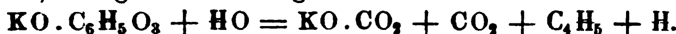


$$\underbrace{2\,C_4H_5}_{\text{Aethyl}} = \underbrace{C_4H_6}_{\text{Aethylwasserstoff}} + \underbrace{C_4H_4}_{\text{Oelbildendes Gas.}}$$

Bei der Darstellung des Jodäthyls durch Zink zerfällt etwa $\frac{1}{3}$ des Aethyls in dieser Weise, bei der Zersetzung des Jodäthyls im directen Sonnenlichte nur $\frac{1}{5}$. Es ist hier noch zu bemerken, dass Jodäthyl und Quecksilber in weniger intensivem Sonnenlichte oder zerstreutem Tageslichte sich zu Jodhydrargyräthyl, $C_4H_5Hg_2I$, verbinden.

Der Analogie nach, lässt sich schliessen, dass man durch Elektrolyse von propionsaurem Kali Aethyl erhalten würde, ähnlich wie man

aus essigsaurem Alkali Methyl und aus valeriansaurem Alkali Butyl darstellt; zufolge der Gleichung:



$$KO . C_6H_5O_3 + HO = KO . CO_2 + CO_2 + C_4H_5 + H.$$

Das Aethyl ist ein farbloses Gas von schwach ätherartigem Geruch. In Wasser ist es wenig löslich (s. u.); frisch ausgekochter Alkohol nimmt bei 14° C. und 744,8^{mm} Druck sein 18faches Volumen auf. Durch Zusatz von weniger Wasser entsteht eine augenblickliche Trübung, die unter heftiger Gasentbindung bald verschwindet, ohne dass Aethyl gelöst bleibt. Es brennt mit stark leuchtender weisser Flamme, wird bei 3° C. unter einem Druck von 2¼ Atmosphären flüssig, und bildet dann ein farbloses, leicht bewegliches Liquidum. Sein Siedepunkt wird hiernach etwa bei — 23° C. liegen. Das specif. Gewicht seines Dampfes ist 2,0462 (Frankland), wonach C_4H_5 2 Vol. Dampf liefert.

100 Vol. Wasser lösen bei 8° C. 2,39 Vol., bei 14° C. 2,2 Vol. Aethylgas; oder der Absorptionscoëfficient (*c*) des Aethyls in Wasser verändert sich nach der Gleichung, wenn *t* die Temperatur nach Celsius' Graden:

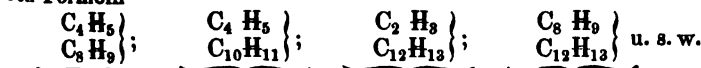
$$c = 0,031474 - 0,0010449\, t + 0,000025066\, t^2 \text{ (Bunsen).}$$

Rauchende Schwefelsäure, Salpetersäure und Chromsäure verändern das Aethyl nicht. Weder Jod noch Schwefel verbinden sich mit dem Aethyl; letzterer zersetzt es beim starken Erhitzen und bildet Schwefelwasserstoff, während Kohle sich abscheidet. Mit Sauerstoff gemengt, wird es von Platinschwamm bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, beim Erwärmen fängt der Platinschwamm zu erglühen an. Von Fünffach-Chlorantimon wird das Aethyl nicht absorbirt; auch Chlorgas wirkt im Dunkeln nicht darauf ein. Wird eine Mischung gleicher Volumina Aethyl und Chlor dem zerstreuten Lichte ausgesetzt, so scheidet sich eine farblose Flüssigkeit aus, während eine merkliche Volumverminderung stattfindet. Auch Brom verhält sich ähnlich im directen Sonnenlichte und bei gelindem Erwärmen. Es entsteht hierbei weder Chloräthyl noch Bromäthyl.

Die Chemiker sind noch verschiedener Meinung, ob die Formel des freien Aethyls C_4H_5, oder $2(C_4H_5) = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}$ richtiger geschrieben werde. Nach der ersten Formel würde das Aequivalent desselben in Gasform 2 Vol., nach letzterer 4 Vol. einnehmen.

Es ist keinem Zweifel unterworfen, dass das Aethyl dem Wasserstoff in jeder Beziehung analog ist, und dass daher die Formel des freien Wasserstoffs der des Aethyls entsprechend entweder H oder $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$ geschrieben werden muss, je nachdem für das Aethyl die eine oder andere Formel vorgezogen wird.

Für die Wahrscheinlichkeit der Formel $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}$ lässt sich anführen, dass man eine Reihe von Verbindungen kennt, welche dem Aethyl sich ähnlich verhalten und in entsprechender Weise dargestellt werden, deren Formeln



$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_8H_9 \end{matrix}\right\}}_{\text{Aethylbutyl}};\quad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\}}_{\text{Aethylamyl}};\quad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_{12}H_{13} \end{matrix}\right\}}_{\text{Methylcaproyl}};\quad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_8H_9 \\ C_{12}H_{13} \end{matrix}\right\}}_{\text{Butylcaproyl}} \text{ u. s. w.}$$

geschrieben werden müssen (Wurtz). Die Zerlegung des Aethyls in

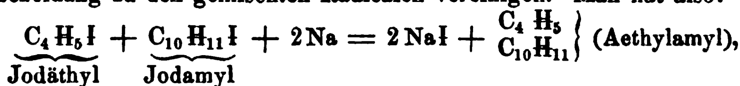
Aethylwasserstoff und ölbildendes Gas, welche zusammen 8 Aeq. Kohlenstoff enthalten, spricht ebenfalls zu Gunsten der Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}$, für welche sich ferner aus den beobachteten Siedepunktsregelmässigkeiten der übrigen Alkoholradicale Stützpunkte herleiten lassen (vergl. Amyl).

Die gemischten Radicale Aethylamyl und Aethylbutyl, welche zu dem Aethyl in der nächsten Beziehung stehen, wollen wir gleich hier beschreiben.

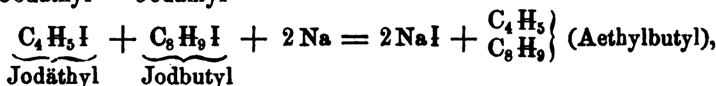
Aethyl-Amyl: $\left.\begin{matrix}C_4\,H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}$. Entdeckt von Wurtz (1855). Man bringt in einen Kolben 60 Grm. Jodäthyl und 70 Grm. Jodamyl nebst 14 Grm. Natrium und steckt eine mit Eiswasser kalt zu haltende Kühlröhre auf, so dass das Verdampfende verdichtet in den Kolben zurückfliesst. Die Einwirkung beginnt schon in der Kälte unter Wärmeentwickelung, muss aber zuletzt durch Anwendung äusserer Wärme unterstützt werden. Man bringt hierauf abermals etwa die gleiche Menge der drei Substanzen in den Kolben und unterwirft nach vollendeter Einwirkung das Product im Oelbad der Destillation, wobei das vor 120°C. Uebergehende besonders aufgefangen, zur völligen Zersetzung der Jodverbindungen mit überschüssigem Natrium in eine starke Glasröhre eingeschmolzen und auf 120°C. erhitzt wird. Durch fractionirte Destillation des so erhaltenen Products erhält man das Aethylamyl als eine bei 88°C. siedende Flüssigkeit. Ihr specif. Gewicht ist 0,7069 bei 0°C.; die Dampfdichte 3,522, entsprechend einer Condensation auf 4 Vol. Es dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts. Durch Fünffach-Chlorphosphor wird es selbst bei seinem Siedepunkt wenig angegriffen, aber wohl in zugeschmolzenen Glasröhren bei 100°C. Die hierbei entstehenden Producte sind nicht untersucht.

Aethyl-Butyl: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_8H_9\end{matrix}\right\}$. Entdeckt von Wurtz (1855). Auf gleiche Weise wie bei der vorigen Verbindung zersetzt man 40 Grm. Jodbutyl und 34 Grm. Jodäthyl durch 11 Grm. Natrium, wobei die Einwirkung freiwillig stattfindet. Nach dreitägigem Sieden ist dieselbe nahezu vollendet; man destillirt die Flüssigkeit, sammelt das unter 100°C. Uebergehende und erhitzt es mit Natrium in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100°C. Durch Rectification des Productes erhält man das Aethyl-Butyl als eine bei 62°C. siedende leichtbewegliche Flüssigkeit von 0,7011 specif. Gewicht bei 0°C. Ihre Dampfdichte beträgt 3,053, entsprechend einer Condensation auf 4 Volumina.

Bei diesen beiden Darstellungen giebt das Jodäthyl mit Natrium Jodnatrium und Aethyl, sowie gleichzeitig das Jodamyl oder Jodbutyl Amyl oder Butyl liefert, welche sich jedoch im Momente der Abscheidung zu den gemischten Radicalen vereinigen. Man hat also:

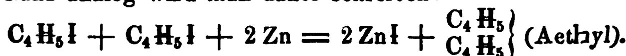


$$\underbrace{C_4H_5I}_{\text{Jodäthyl}} + \underbrace{C_{10}H_{11}I}_{\text{Jodamyl}} + 2\,Na = 2\,NaI + \left.\begin{matrix}C_4\,H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}\text{(Aethylamyl)},$$



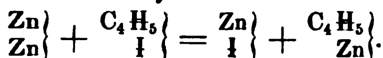
$$\underbrace{C_4H_5I}_{\text{Jodäthyl}} + \underbrace{C_8H_9I}_{\text{Jodbutyl}} + 2\,Na = 2\,NaI + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_8H_9\end{matrix}\right\}\text{(Aethylbutyl)},$$

Ganz analog wird man daher schreiben:



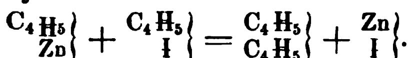
$$C_4H_5I + C_4H_5I + 2\,Zn = 2\,ZnI + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}\text{(Aethyl)}.$$

Man kann hierbei annehmen, dass anfangs durch Austausch der Elemente aus Zink und Jodäthyl Jodzink und Zinkäthyl entstehen:



$$\left.\begin{matrix}Zn\\Zn\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Zn\\I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\Zn\end{matrix}\right\}.$$

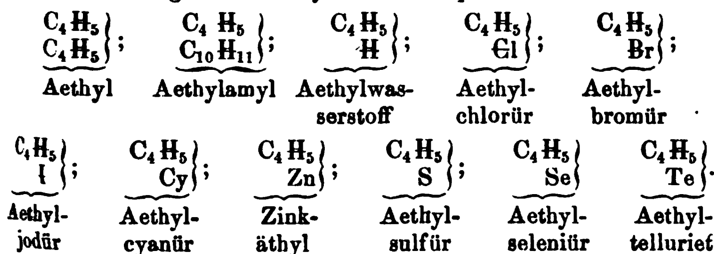
Das Zinkäthyl zerlegt sich mit einem anderen Theil Jodäthyl in Jodzink und Aethyl:



$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Zn\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Zn\\I\end{matrix}\right\}.$$

Verbindungen des Aethyls. Das freie Aethyl lässt sich, wie angeführt, weder mit Sauerstoff, noch mit Chlor, Brom Jod, Schwefel direct vereinigen, aber das in Verbindung enthaltene Aethyl kann durch doppelte Zersetzung theils auf nassem, theils auf trockenem Wege mit fast allen Metalloïden in Verbindung gebracht werden. Das Aethyl vertritt in diesen Verbindungen die Stelle des Wasserstoffs oder der Metalle und alle Stoffe, welche durch Metalle vertretbaren Wasserstoff enthalten, lassen sich auch in Aethylverbindungen verwandeln; die Zahl der bekannten Aethylverbindungen ist daher schon ausserordentlich gross. Man kann folgende Hauptgruppen von Aethylverbindungen aufstellen:

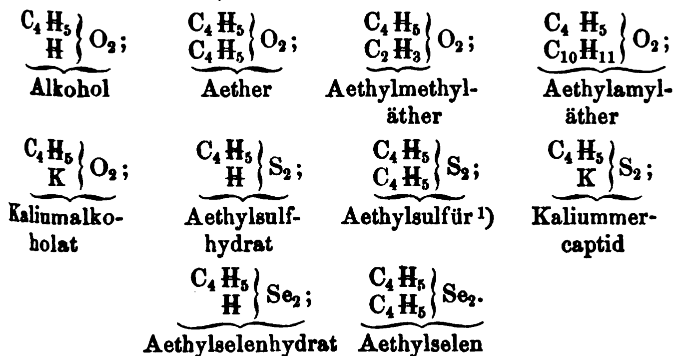
1) Verbindungen des Aethyls mit 1 Aeq. Radical:



$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}$; Aethyl; $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}$; Aethylamyl; $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}$; Aethylwasserstoff; $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$; Aethylchlorür; $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Br\end{matrix}\right\}$; Aethylbromür;

$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\I\end{matrix}\right\}$; Aethyljodür; $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Cy\end{matrix}\right\}$; Aethylcyanür; $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Zn\end{matrix}\right\}$; Zinkäthyl; $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\S\end{matrix}\right\}$; Aethylsulfür; $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Se\end{matrix}\right\}$ Aethylseleniür; $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Te\end{matrix}\right\}$. Aethyltelluriet

2) Verbindungen des Aethyls mit 1 Aeq. Radical und 2 Aeq. Sauerstoff oder Schwefel, Selen:



$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$; Alkohol; $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$; Aether; $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$; Aethylmethyläther; $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}O_2$; Aethylamyläther;

$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\K\end{matrix}\right\}O_2$; Kaliumalkoholat; $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}S_2$; Aethylsulfhydrat; $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}S_2$; Aethylsulfür[1]; $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\K\end{matrix}\right\}S_2$; Kaliummercaptid;

$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}Se_2$; Aethylselenhydrat; $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}Se_2$. Aethylselen

Man kann bei diesen Verbindungen annehmen, dass das Aethyl mit 1 Aeq. Sauerstoff, Schwefel u. s. w. verbunden, und das andere

---

[1]) Diese Formeln sind nur Verdoppelungen der ersten Formel des Aethylsulfürs, Aethylseleniürs.

Radical mit dem zweiten Aequivalent Sauerstoff vereinigt sei, was si durch die gewöhnliche ältere Schreibweise ausdrücken lässt; z. B.

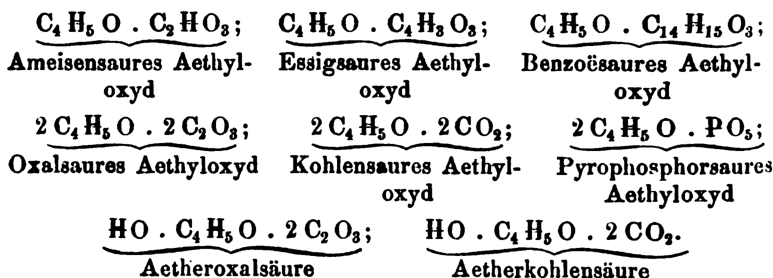
$$C_4H_5O + HO;\ C_4H_5O + KO;\ C_4H_5S + HS;\ C_4H_5S + KS$$

u. s. w.; doch scheint uns erstere Darstellungsweise übersichtlicher sein.

Hierher lassen sich auch die Verbindungen des Aethyls mit säu bildenden Radicalen rechnen, von denen es zweierlei Arten giebt, nä lich neutrale oder saure.

Die einbasischen Säuren geben, wenn man den Wasserst derselben durch Aethyl vertritt, neutrale zusammengesetz Aetherarten; die zweibasischen Säuren dagegen geben, wenn m 1 Aeq. Wasserstoff in ihnen durch Aethyl ersetzt, saure Aethera ten, die sogenannten Aethersäuren; werden dagegen beide Wa serstoffäquivalente der zweibasischen Säuren durch Aethyl (2 Aeq.) e setzt, so entstehen gleichfalls neutrale Aetherarten. Die dreibas schen Säuren können drei verschiedene Aethylverbindungen liefer indem entweder 1, 2 oder 3 Aeq. Wasserstoff in ihnen durch ei gleiche Anzahl Aethyläquivalente vertreten werden. Die neutrale Aetherarten, welche mit den neutralen Salzen der Säuren vergliche werden können, sind stets bei den betreffenden Säuren näher beschrie ben, die sauren Aetherarten aber, welche sich als eigenthümliche Sä ren ansehen lassen, sind meistens als „Aethersäuren" in eigenen A tikeln des Handwörterbuchs bearbeitet.

Man kann die Formeln dieser Aetherarten in folgender Weis schreiben:



$\underbrace{C_4H_5O\ .\ C_2HO_3}$; Ameisensaures Aethyloxyd

$\underbrace{C_4H_5O\ .\ C_4H_3O_3}$; Essigsaures Aethyloxyd

$\underbrace{C_4H_5O\ .\ C_{14}H_{15}O_3}$; Benzoësaures Aethyloxyd

$\underbrace{2\,C_4H_5O\ .\ 2\,C_2O_3}$; Oxalsaures Aethyloxyd

$\underbrace{2\,C_4H_5O\ .\ 2\,CO_2}$; Kohlensaures Aethyloxyd

$\underbrace{2\,C_4H_5O\ .\ PO_5}$; Pyrophosphorsaures Aethyloxyd

$\underbrace{HO\ .\ C_4H_5O\ .\ 2\,C_2O_3}$; Aetheroxalsäure

$\underbrace{HO\ .\ C_4H_5O\ .\ 2\,CO_2}$. Aetherkohlensäure

Nimmt man in den Säuren sauerstoffhaltige Radicale an, so lassen sich diese Formeln in folgender Weise (nach Gerhardt) darstellen:

Neutrale Aetherarten einbasischer Säuren:

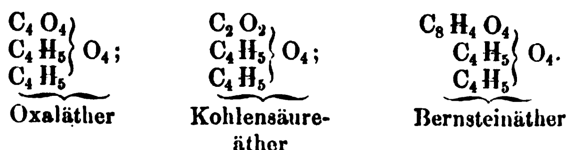


$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_2HO_2\end{matrix}\right\}O_2$; Ameisenäther

$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$; Essigäther

$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2$ Benzoëäther.

Neutrale Aetherarten zweibasischer Säuren:

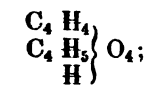
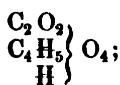
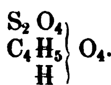


$\left.\begin{matrix}C_4O_4\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_4$; Oxaläther

$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_4$; Kohlensäureäther

$\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_4$. Bernsteinäther

Saure Aetherarten zweibasischer Säuren:

Aetheroxalsäure; Aetherkohlensäure; Aetherschwefelsäure

Von den dreibasischen Säuren kennt man bei der Phosphorsäure alle drei Aethylverbindungen, nämlich:

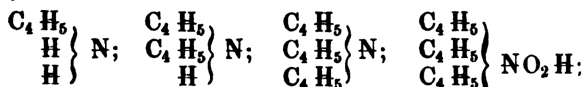






Von anderen dreibasischen Säuren kennt man nur einzelne dieser drei Aethylverbindungen.

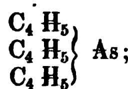
3) Die Verbindungen des Aethyls, mit Stickstoff, Phosphor, Antimon, Arsen, Wismuth u. a. sind erst in neuerer Zeit entdeckt worden, und haben für die theoretische Chemie grosse Wichtigkeit. Sie sind theils zusammengesetzte Radicale, theils basischer Natur und entsprechen in ihren Verbindungsverhältnissen dem Ammoniak und Ammoniumoxydhydrat.



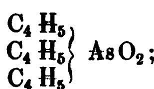
Aethylamin; Biäthylamin; Triäthylamin; Teträthylammoniumoxydhydrat.



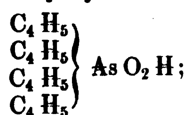
Aethylkakodyl



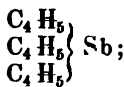
Arsenäthyl



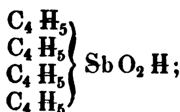
Arsenäthyloxyd



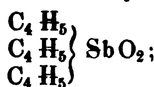
Arsenäthyliumoxydhydrat.



Stibäthyl (Antimontriäthyl)



Stibäthyliumoxydhydrat



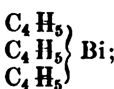
Stibäthyloxyd.



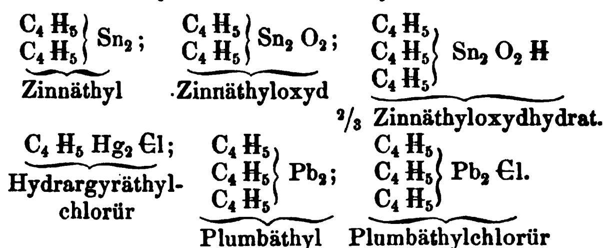
Wismuthäthyloxyd



Wismuthäthylchlorür

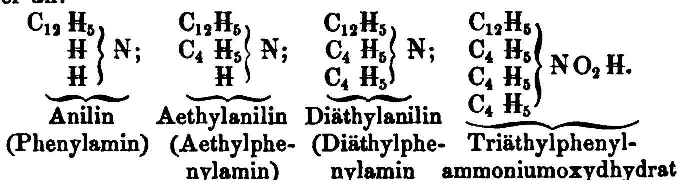


Wismuthtriäthyl



Diese Metallverbindungen des Aethyls, deren Zahl sich noch täglich vermehrt, entsprechen zum Theil bekannten Wasserstoffverbindungen (Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff), während zu den meisten keine correspondirenden Wasserstoffverbindungen bekannt sind. In dem Handwörterbuch werden dieselben bei den betreffenden Metallen beschrieben werden.

4) Wir haben endlich noch der grossen Anzahl von Aethylverbindungen zu erwähnen, welche man aus den organischen Basen durch Einwirkung des Jodäthyls erhält. Es findet hierbei entweder eine Vertretung des Wasserstoffs durch Aethyl statt, oder es werden 1 Aeq. Aethyl, 1 Aeq. Wasserstoff und 2 Aeq. Sauerstoff aufgenommen, wodurch eine sogenannte Ammoniumbase entsteht, ähnlich wie das Ammoniak in Aethylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, oder endlich in Teträthylammoniumoxydhydrat verwandelt wird. Als Beispiele führen wir hier an:



Diese Aethylverbindungen werden bei den betreffenden organischen Basen ihre Stelle finden. *A. S.*

Aethyläthid. Wenn der isolirte Wasserstoff $= \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ ist, wie Laurent und Gerhardt annehmen, so wäre dann das isolirte Aethyl als $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}$, d. i. als ein Aethyläthid zu bezeichnen (s. Art. Aethyl).

Aethylamid s. Aethylamin.

Aethylamin (Wurtz); Aethylammoniak (Hofmann); Aethyliak (Dumas); Aethamin, Aethammin (Gerhardt). Früher von Wurtz Aethamid genannt.

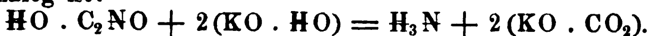
Flüchtige organische Base 1849 von A. Wurtz [1]) entdeckt. Formel: $C_4H_7N = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N$.

Wurtz erhielt das Aethylamin zuerst bei der Zersetzung des cyan-

[1]) Literatur: Compt. rend. T. XXVIII, p. 223, 323; T. XXIX. p. 169. Annal. de chim. et phys. [3.] T. XXX, p. 443. Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLII, S. 345; Bd. XLVIII, S. 238; Bd. LII, S. 193. — Dumas, Compt. rend. T. XXIX, p. 203. — A. W. Hofmann, Philos. Transact. 1850, T. I, p. 93. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 117; Bd. LXXV, S. 356. Philos. Transact.

sauren und des cyanursauren Aethyloxyds durch Kali, welche Zersetzung derjenigen der Cyansäure und Cyanursäure unter denselben Umständen analog ist:

$$\underbrace{HO \,.\, C_2NO}_{\text{Cyansäure}} + 2(KO \,.\, HO) = \underbrace{H_3N}_{\text{Ammoniak}} + 2(KO \,.\, CO_2).$$

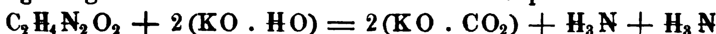


$$\underbrace{C_4H_5O \,.\, C_2NO}_{\text{Cyansaures Aethyloxyd}} + 2(KO \,.\, HO) = \underbrace{C_4H_7N}_{\text{Aethylamin}} + 2(KO \,.\, CO_2).$$

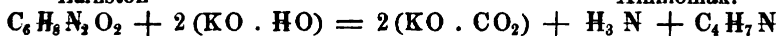


Ferner erhielt Wurtz das Aethylamin neben Ammoniak durch Zersetzung des Aethylharnstoffs durch Kali, welche ebenfalls der Zersetzung des gewöhnlichen Harnstoffs durch Kali entspricht:

$$\underbrace{C_2H_4N_2O_2}_{\text{Harnstoff}} + 2(KO \,.\, HO) = 2(KO \,.\, CO_2) + \underbrace{H_3N + H_3N}_{\text{Ammoniak.}}$$

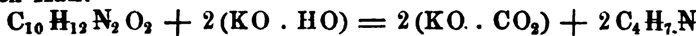


$$\underbrace{C_6H_8N_2O_2}_{\text{Aethylharnstoff}} + 2(KO \,.\, HO) = 2(KO \,.\, CO_2) + \underbrace{H_3N}_{\text{Ammoniak}} + \underbrace{C_4H_7N}_{\text{Aethylamin.}}$$



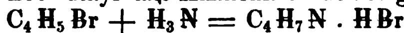
Ebenso bildet es sich bei der Zersetzung des Biäthylharnstoffs durch Kali:

$$\underbrace{C_{10}H_{12}N_2O_2}_{\text{Biäthylharnstoff}} + 2(KO \,.\, HO) = 2(KO \,.\, CO_2) + \underbrace{2\,C_4H_7N}_{\text{Aethylamin.}}$$



A. W. Hofmann entdeckte die Bildung des Aethylamins bei der Behandlung von Bromäthyl mit Ammoniak nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_4H_5Br}_{\text{Bromäthyl}} + H_3N = \underbrace{C_4H_7N \,.\, HBr}_{\text{Bromwasserstoffsaures Aethylamin.}}$$



A. Strecker entdeckte die Bildung des Aethylamins aus Aethaminschwefelsäure beim Erhitzen mit Alkalien oder Säuren. Wenn man annimmt, dass sich bei der Zersetzung neben Alkohol auch Isäthionsäure bildet, so kann man dieselbe durch folgende Gleichung darstellen:

$$\underbrace{C_{16}H_{23}NO_4 \,.\, 4\,SO_3}_{\text{Aethaminschwefelsäure}} + 4\,HO = \underbrace{C_4H_7N}_{\text{Aethylamin}} + \underbrace{C_4H_6O_2 \,.\, 2\,SO_3}_{\text{Isäthionsäure}}$$



$$+ \underbrace{2\,C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}} + 2(HO \,.\, SO_3).$$



A. Gössmann erhielt Aethylamin durch Erhitzen von saurem

1851, T. II, p. 357. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVIII, S. 253; Bd. LXXIX, S. 11. — Strecker, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXV, S. 46. — Anderson, Edinb. Philos. Transact. T. XX, P. II, p. 247. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd LXXX, S. 44. — Berthelot, Compt. rend. T. XXXIV, p. 801. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIII, S. 109; ausführlich: Annal. de chim. et phys. [3.] T. XXXVIII, p. 63. Compt. rend. T. XXXVI, p. 1098. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 372. — M. Reckenschuss, Wien. Akad. Bericht Bd. IX, S. 256. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 343. — O. Kohl u. A. Swoboda, Wien. Akad. Bericht Bd. IX, S. 252. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 339. — Hinterberger, Wien. Akad. Bericht Bd. IX, S. 249. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 346. — Dünhaupt, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVI, S. 374. — Weltzien, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd XCI, S. 33; Bd. XCIII, S. 17. — Haidinger, Annal. d. Chem. u. Pharm Bd. XCI, S. 34. — A. Gössmann, Annal. d Chem. u. Pharm. Bd. XCI, S. 122. — Cahours u. Cloëz, Compt. rend. T. XXXVIII, p. 354. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 91. — E. Meyer, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 147 Bd. LXVIII, S. 279.

schwefligsauren Aldehyd-Ammoniak mit Kalk, wobei sich ersteres in Aethylamin und Schwefelsäure nach folgender Gleichung zerlegt:

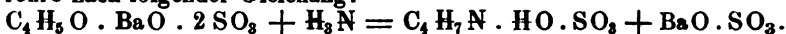


$$C_4H_4O_2 \,.\, NH_3 \,.\, 2\,SO_2 = C_4H_7N + 2\,SO_3,$$

Saures schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak — Aethylamin

doch ist es noch nicht bestimmt, ob die so erhaltene Base nicht vielmehr das isomere Bimethylamin ist.

Nach Berthelot bildet sich wahrscheinlich auch Aethylamin bei mehrstündigem Erhitzen von ätherschwefelsaurem Baryt mit alkoholischer Ammoniaklösung auf 250° C. in einer zugeschmolzenen Glasröhre nach folgender Gleichung:



$$C_4H_5O \,.\, BaO \,.\, 2\,SO_3 + H_3N = C_4H_7N \,.\, HO \,.\, SO_3 + BaO \,.\, SO_3.$$

Aetherschwefelsaurer Baryt — Schwefelsaures Aethylamin

Doch wurde diese Art der Bildung des Aethylamins nicht durch die Analyse festgestellt. Dagegen geschah dies für das auf analoge Weise gebildete Amylamin.

Auch beim Erhitzen von Chlorammonium oder besser noch von Jodammonium mit Alkohol oder Aether in zugeschmolzenen Röhren auf 400° C. erhielt Berthelot Aethylamin zugleich neben anderen Aethylbasen. Wird Aetherammoniak ($C_4H_5O \,.\, NH_4O$) in einer zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, so zerfällt es in Aethylamin und Wasser (A. Church).

Anderson glaubt eine geringe Menge Aethylamin im flüchtigen Thieröl gefunden zu haben.

Nach Meyer soll es sich vielleicht neben anderen Basen bei Zersetzung des Cyanäthyls durch Säuren bilden.

Zur Darstellung des Aethylamins zersetzt man das cyansaure Aethyloxyd mit Kali, was schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Wärmeentwickelung vor sich geht. Man schüttelt die Mischung einige Zeit in einer gut verschlossenen, abgekühlten Flasche; die Zersetzung ist nach einigen Minuten beendigt. Man destillirt das gebildete Aethylamin von dem kohlensauren Kali ab, und leitet die Dämpfe in kaltes Wasser, sättigt darauf das Destillat mit Chlorwasserstoffsäure und verdampft zur Trockne. Einen Theil des trockenen chlorwasserstoffsauren Salzes mischt man mit 2 Thln. Aetzkalk, destillirt das Gemisch bei gelinder Temperatur und leitet das Gas durch eine mit Kalihydrat und Aetzkalk gefüllte Röhre in eine mit Eis abgekühlte Vorlage.

Auch durch Erhitzen von Brom- oder Jodäthyl mit Ammoniak lässt sich das Aethylamin leicht darstellen, doch bildet sich dabei immer Biäthylamin, Triäthylamin und Teträthylammoniumoxyd, sowie, nach Weltzien, auch eine kleine Menge Jodoform.

Nach Hofmann erhitzt man concentrirtes Ammoniak mit einem Ueberschuss von Bromäthyl in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade, bis keine beträchtliche Volumveränderung mehr stattfindet. Durch Destillation mit Kali erhält man aus dem hierbei gebildeten bromwasserstoffsauren Aethylamin die Base für sich. Nach Dünhaupt erhält man die Base noch leichter, wenn man in ein zu schwachem Sieden erhitztes Gemenge gleicher Volumina Jodäthyl und absoluten Alkohols in einem so construirten Apparate, dass die sich verflüchtigende Flüssigkeit wieder zurückfliesst, längere Zeit trockenes Ammoniakgas leitet, nach dem Erkalten wieder mit Ammoniak sättigt und dann einige Tage

verschlossen stehen lässt. Die Zersetzung ist vollständig, wenn die Lösung auf Zusatz von Wasser nicht getrübt wird.

Wenn man nach der von Strecker angegebenen Bildungsweise Aethylamin darstellen will, so kocht man am besten das äthaminschwefelsaure Ammoniak mit kohlensaurem Bleioxyd, bis alles Ammoniak verflüchtigt ist, und destillirt hierauf mit Kali das durch Zersetzung der Aethaminschwefelsäure freiwerdende Aethylamin ab.

Zur Trennung des Aethylamins von Ammoniak verwandelt man beide am besten in schwefelsaures Salz und behandelt dies mit Alkohol, welcher nur das schwefelsaure Aethylamin löst; nach E. Meyer soll man beide in zweifach-weinsaures Salz verwandeln, wo sich beim Eindampfen das meiste Ammoniaksalz krystallinisch ausscheidet, während das saure weinsaure Aethylamin als Syrup zurückbleibt, der sich leicht in Alkohol löst und sich so von dem Ammoniaksalz trennen lässt.

Das reine wasserfreie Aethylamin ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 18,7° C. siedet, bei 8° C. ein specif. Gewicht von 0,6964 besitzt und in einem Gemisch von Aether und fester Kohlensäure nicht erstarrt. Die Dampfdichte wurde von Izarn = 1,58 im Mittel mehrerer Versuche gefunden. Die berechnete Dichte für 4 Volumina ist 1,5568.

Das Aethylamin besitzt einen ausnehmend starken, ammoniakalischen Geruch; es wirkt so ätzend wie Kali, auf der Zunge bringt es einen brennenden Schmerz und lebhafte Entzündung hervor. Es reagirt stark alkalisch und neutralisirt die Säuren vollständig. Mit Chlorwasserstoffsäuregas bildet es dicke weisse Nebel. Fügt man einen Tropfen dieser Säure zu Aethylamin, so bringt derselbe im Augenblicke in dem er sich mit demselben mischt, ein Zischen hervor. Das Aethylamin ist leicht entzündbar, es verbrennt, nach Wurtz, mit gelblicher [1]), nach Hofmann mit blauer Flamme.

Mit Wasser mischt es sich in jedem Verhältnisse, indem es sich dabei stark erwärmt. Die Lösung unterscheidet sich durch eine gewisse dickflüssige Beschaffenheit von der des Ammoniaks. Kocht man die Lösung längere Zeit, so geht alles Aethylamin weg. Magnesia-, Mangan-, Eisen-, Wismuth-, Chrom-, Uran-, Zinn-, Zink- und Kupfersalze verhalten sich gegen Aethylamin wie gegen Ammoniak und Methylamin, das Kupferoxyd scheint etwas schwieriger von überschüssigem Aethylamin gelöst zu werden. Kadmium-, Nickel- und Kobaltsalze werden auch von Aethylamin gefällt und ein Ueberschuss desselben löst den Niederschlag nicht wieder auf. Platinchlorid wird nicht sogleich von einer mässig concentrirten Aethylaminlösung gefällt. Phosphorsäurehaltige Molybdänsäure bringt auch in Aethylaminlösung, wie in Ammoniak einen gelben Niederschlag hervor; der erstere ist aber leichter löslich als der letztere (Meyer).

Am meisten verschieden von Ammoniak und Methylamin ist das Aethylamin durch die Eigenschaft, den in Alaunlösung hervorgebrachten flockigen Niederschlag, im Ueberschuss zugesetzt, wieder aufzulösen. Wurtz glaubt, dass diese Eigenschaft, wenn es gelänge, das Aethylamin leichter darzustellen, in vielen Fällen vortheilhaft zur Scheidung der Thonerde vom Eisenoxyd dienen könne, eine Angabe, welche durch analytische Versuche von E. Meyer neuerdings bestätigt wurde.

---

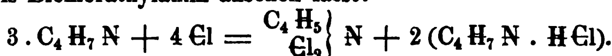
[1]) Früher gab Wurtz auch an, dass es mit blauer Flamme brenne.

Das Aethylamin ist eine stärkere Base als das Ammoniak. Erhitzt man einen Ueberschuss von Aethylamin mit Chlorammonium und verdampft zur Trockne, so enthält der Rückstand nur chlorwasserstoffsaures Aethylamin. Versetzt man ein Gemenge von überschüssigem Aethylamin und Ammoniak mit einer zur Sättigung unzureichenden Menge von Schwefelsäure, so besteht der beim Eindampfen erhaltene Rückstand aus schwefelsaurem Aethylamin, nur Spuren von schwefelsaurem Ammoniak enthaltend.

Das Aethylamin muss als Ammoniak betrachtet werden, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Aethyl substituirt ist.

Verwandlungen des Aethylamins. 1) Durch Hitze. Leitet man Aethylamin durch ein mit Porcellanstückchen gefülltes glühendes Porcellanrohr, so bilden sich Blausäure, Ammoniak, Wasserstoff und eine geringe Menge eines kohlenstoffhaltigen Gases nebst einer Spur Stickstoff.

2) Durch Chlor. Chlor wirkt schnell und unter Wärmeentwickelung auf Aethylamin ein. Es bildet sich neben chlorwasserstoffsaurem Aethylamin eine Verbindung, welche sich der Zusammensetzung nach als Bichloräthylamin ansehen lässt:



$$3 . C_4H_7N + 4Cl = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\Cl_2\end{matrix}\right\} N + 2(C_4H_7N . HCl).$$

Man erhält das Bichloräthylamin leicht auf die Weise, dass man gewaschenes Chlorgas in eine ziemlich verdünnte Aethylaminlösung leitet, welche sich in einer Röhre befindet, die unten verengt und mit Eis umgeben ist. — Das gebildete Bichloräthylamin scheidet sich in Tropfen aus, und sammelt sich in dem unteren, engeren Theil der Röhre, wodurch es der weiteren Einwirkung des Chlors entzogen wird. Wird das Chlor nicht länger absorbirt, so ist die Bildung des Bichloräthylamins vollendet.

In der unteren gelben Flüssigkeit finden sich oft viele Krystalle, die wahrscheinlich durch weitere Einwirkung des Chlors entstanden sind. Nachdem man dieselben mit etwas Wasser geschüttelt und über Chlorcalcium rectificirt hat, erhält man das Bichloräthylamin als eine hellgelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, welcher zu Thränen und Husten reizt. Es siedet bei 91° C., im Destillat scheiden sich nach einigen Tagen oft kleine farblose Blättchen aus. Bichloräthylamin durch eine glühende Röhre geleitet, detonirt, ohne dieselbe zu zersprengen. Leitet man Chlorgas zu Bichloräthylamin, so bildet sich ein fester, in kleinen Schuppen krystallisirender Körper.

Eine Lösung von Ammoniak zersetzt das Bichloräthylamin und löst es allmälig auf. Durch Aetzkali wird es langsam, unter Bildung von Chlorkalium, essigsaurem Kali und Ammoniak, zerlegt:

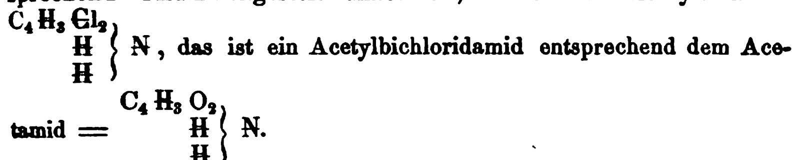


$$\underbrace{C_4H_5Cl_2N}_{\text{Bichloräthylamin}} + 3KO + HO = \underbrace{KO . C_4H_3O_3}_{\text{Essigsaures Kali}} + H_3N + 2KCl.$$

Nebenbei entwickelt sich noch eine geringe Menge gechlortes Gas, welches nicht Chloräthyl ist, und einige Tröpfchen einer ölartigen, sehr unangenehm riechenden Flüssigkeit, deren Geruch in einiger Beziehung an den des unreinen Cyanäthyls erinnert.

Das Bichloräthylamin zeigt keine basischen Eigenschaften. Nach der Leichtigkeit, mit der dasselbe von Kali zersetzt wird, kann man zweifeln, ob es noch Aethyl enthält, und kann es dem Acetamid ent-

sprechend zusammengesetzt annehmen; es ist Bichloräthylamin =



$\left.\begin{matrix} C_4H_3Cl_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$, das ist ein Acetylbichloridamid entsprechend dem Acetamid = $\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$.

3) Durch Brom. Brom wirkt ähnlich wie das Chlor und ebenfalls heftig auf das Aethylamin ein. Bringt man in eine concentrirte, mit Eis umgebene Lösung von Aethylamin Brom in kleinen Quantitäten, so verursacht jeder Tropfen auf der Oberfläche die Bildung weisser Wolken, das Brom entfärbt sich und verschwindet zuletzt. Wird das Brom in der orangerothen, neutralen Flüssigkeit nicht mehr entfärbt, so ist die Reaction fertig, am Boden findet man eine kleine Menge gefärbte ölartige Flüssigkeit, die wahrscheinlich Bibromäthylamin ist, während der grösste Theil in der darüber befindlichen Lösung des bromwasserstoffsauren Aethylamins enthalten ist. Durch Schütteln der Lösung mit Aether und Verdampfen desselben erhält man das Bibromäthylamin als eine orangegelbe Flüssigkeit, die man durch Schütteln mit einer verdünnten Kalilösung von etwas überschüssigem Brom befreit und dadurch farblos erhält. Dasselbe ist schwerer als Wasser. Der Geruch ist dem der Chlorverbindung ähnlich. Das Bibromäthylamin wurde nicht analysirt.

4) Durch Jod. Beim Zusammenbringen von Jod mit Aethylaminlösung erhält man eine dicke, dunkle, blauschwarz gefärbte Flüssigkeit, die Bijodäthylamin neben jodwasserstoffsaurem Aethylamin enthält. Alkohol und Aether lösen das Bijodäthylamin auf. Bei der Destillation giebt es Jod aus, bei starkem Erhitzen geht eine dunkelbraune Flüssigkeit über, während Kohle zurückbleibt. Kali zersetzt das Bijodäthylamin erst nach einiger Zeit vollständig, unter Bildung von Jodkalium, etwas jodsaurem Kali und einer ziemlichen Menge eines gelben, krystallinischen jodhaltigen Körpers, der sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol löst, aus dem er nicht wieder krystallisirt erhalten werden konnte. Derselbe zeigte keine bestimmte Zusammensetzung, Wurtz hält ihn deshalb für ein Gemenge.

5) Durch salpetrige Säure. Salpetrige Säure zersetzt, nach Hofmann, das Aethylamin unter Bildung von salpetrigsaurem Aethyloxyd und Stickstoff:



$$\underbrace{C_4H_7N}_{\text{Aethylamin}} + 2NO_3 = \underbrace{C_4H_5O.NO_3}_{\text{Salpetrigsaures Aethyloxyd}} + 2N + 2HO.$$

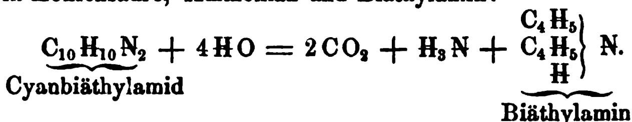
Es geschieht dies leicht, wenn man in eine mit dem gleichen Volumen Salzsäure versetzte Lösung von salzsaurem Aethylamin Krystalle von salpetrigsaurem Kali bringt. Nebenbei bildet sich ein gelbes aromatisches Oel in geringer Menge.

6) Durch Chlorcyan. Gasförmiges Chlorcyan wirkt, nach Cahours und Cloëz, auf Aethylamin ähnlich wie auf Ammoniak, es bildet sich chlorwasserstoffsaures Aethylamin neben Cyanäthylamid:



$$\underbrace{C_2N.Cl}_{\text{Chlorcyan}} + \underbrace{2C_4H_7N}_{\text{Aethylamin}} = \underbrace{C_4H_7N.HCl}_{\text{Chlorwasserstoffs. Aethylamin}} + \underbrace{C_6H_6N_2}_{\text{Cyanäthylamid.}}$$

Das so erhaltene **Cyanäthylamid** ist, wie die anderen analogen Verbindungen, eine schwache Base, die mit concentrirten Säuren Verbindungen eingeht, welche durch Wasser zersetzt werden. Beim Erhitzen auf 180° C. im Oelbade wird das Cyanäthylamid zersetzt in eine flüchtige farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, cyanartigem Geruch, und einen festen ambrafarbigen Körper, der sich erst über 300° C. unzersetzt verflüchtigt. Derselbe ist eine schwache Base, die mit Salzsäure und mit Platinchlorid eine krystallinische Verbindung bildet, welche letztere kaum in Wasser, dagegen in Alkohol, namentlich in der Wärme, sehr leicht löslich ist, und sich beim Erkalten in schönen gelben Schuppen ausscheidet, nach deren Analyse die Base die Zusammensetzung $C_8 H_8 N_4$ besitzt. Das flüssige Product $= C_{10} H_{10} N_2$, Cyanbiäthylamid, siedet bei 190° C. und zerlegt sich mit Säuren und Alkalien in Kohlensäure, Ammoniak und Biäthylamin:



$$\underbrace{C_{10} H_{10} N_2}_{\text{Cyanbiäthylamid}} + 4 HO = 2 CO_2 + H_3 N + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N.}_{\text{Biäthylamin}}$$

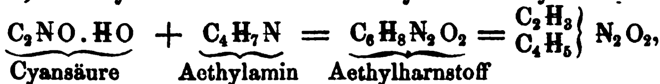
Beim Einleiten von gasförmigem Chlorcyan in eine Lösung von Biäthylamin in wasserfreiem Aether erhält man dieselbe Verbindung.

Die Zersetzung des Cyanäthylamids geschieht nach der Gleichung:

$$3 C_6 H_6 N_2 = C_8 H_8 N_4 + C_{10} H_{10} N_2.$$

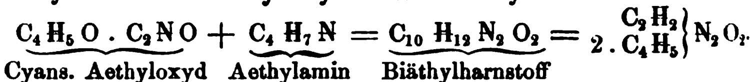
7) **Durch Senföl.** Aethylamin wirkt, nach Hinterberger, analog wie das Ammoniak auf das Senföl: derselbe stellte die dem Thiosinamin und Sinamin entsprechenden Aethylaminbasen, die erstere jedoch nur in Verbindung mit Säuren, dar (s. Allylrhodanür).

8) Mit **Cyansäure** bildet das Aethylamin Aethylharnstoff:



$$\underbrace{C_2 NO . HO}_{\text{Cyansäure}} + \underbrace{C_4 H_7 N}_{\text{Aethylamin}} = \underbrace{C_6 H_8 N_2 O_2}_{\text{Aethylharnstoff}} = \left.\begin{matrix} C_2 H_3 \\ C_4 H_5 \end{matrix}\right\} N_2 O_2,$$

mit **cyansaurem Aethyloxyd** entsteht Biäthylharnstoff:



$$\underbrace{C_4 H_5 O . C_2 NO}_{\text{Cyans. Aethyloxyd}} + \underbrace{C_4 H_7 N}_{\text{Aethylamin}} = \underbrace{C_{10} H_{12} N_2 O_2}_{\text{Biäthylharnstoff}} = \left.\begin{matrix} C_2 H_2 \\ 2 . C_4 H_5 \end{matrix}\right\} N_2 O_2.$$

Verbindungen des Aethylamins. **Chlorwasserstoffsaures Aethylamin**, $C_4 H_7 N . H Cl$. Man erhält es auf die bei der Darstellung des Aethylamins angegebene Weise aus cyansaurem Aethyloxyd oder durch Sättigen der freien Base mit Chlorwasserstoffsäure. Das Salz ist sehr zerfliesslich, aus seiner wässerigen Lösung setzen sich an einigen Stellen schöne Prismen ab. Es löst sich auch in kochendem absoluten Alkohol, aus dem es sich beim Erkalten in breiten Blättchen ausscheidet. Erhitzt man, im Vacuum von aller Feuchtigkeit befreite, Krystalle von chlorwasserstoffsaurem Aethylamin, so fangen dieselben bei 76° C. an zu schmelzen, sind bei 80° C. vollständig geschmolzen, und erstarren beim Erkalten zu einer krystallinischen, halbdurchscheinenden und gesprungenen Masse. Das Salz fängt zwischen 315° und 320° C. an zu sieden und erstarrt alsdann beim Erkalten zu einer milchweissen Masse, ohne Spur von Krystallisation. Erhitzt man bei 80° C. geschmolzene Krystalle in einer engen zugeschmolzenen Röhre einige Minuten in siedendem Oel, lässt das geschmolzene Salz erstarren und erhitzt von Neuem im Oelbade, so fängt es erst bei

260° C. an einigen Punkten zu schmelzen an. Behandelt man eine Lösung von chlorwasserstoffsaurem Aethylamin mit Kaliumamalgam, so entwickelt sich Wasserstoff und es löst sich Aethylamin auf.

Chlorwasserstoffsaures Aethylamin-Goldchlorid, $C_4H_7N . HCl + AuCl_3$. Man erhält dasselbe durch Auflösen gleicher Aequivalente Goldchlorid und chlorwasserstoffsauren Aethylamins. Schöne goldgelbe, prismatische Krystalle, leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich.

Chlorwasserstoffsaures Aethylamin-Palladiumchlorür, $C_4H_7N . HCl + PdCl$, erhält man beim Verdampfen einer Lösung von chlorwasserstoffsaurem Aethylamin mit einem Ueberschuss einer Palladiumchlorürlösung im Wasserbade in grossen schwarzen, in durchfallendem Lichte sehr schön rothen federfahnenartig gruppirten Krystallen, die ein rothbraunes Pulver geben.

Chlorwasserstoffsaures Aethylamin-Platinchlorid: $C_4H_7N . HCl + PtCl_2$. Man erhält es durch Zusatz von Alkohol zu der Mischung concentrirter Lösungen von Platinchlorid und chlorwasserstoffsaurem Aethylamin als einen gelben Niederschlag, welcher in siedendem Wasser gelöst beim Erkalten schöne dunkelorangegelbe Tafeln ausscheidet. Die Krystalle sind, nach Schabus, Rhomboëder, die ganz das Aussehen von Würfeln haben [1]).

Chlorwasserstoffsaures Aethylamin-Quecksilberchlorid, $C_4H_7N . HCl + HgCl$. Durch Abdampfen der Lösung gleicher Aequivalente Quecksilberchlorid und chlorwasserstoffsauren Aethylamins erhält man diese Verbindung in kleinen Krystallen, aus der alkoholischen Lösung erhält man sie in kleinen weissen Blättchen.

Mischt man eine Lösung von neutralem salzsauren Aethylamin mit einer Lösung von Cyanquecksilber und dampft im Wasserbade zur Krystallisation ein, so erhält man grosse farblose Krystallblättchen, die leicht in Wasser, schwer in kaltem Weingeist löslich sind, einen unangenehmen metallischen Geschmack besitzen, luftbeständig sind und, bei 100° C. getrocknet, die Zusammensetzung $C_4H_7N . HCl + 2 HgC_2N$ haben.

Essigsaures Aethylamin erhält man durch Einleiten von Aethylamindämpfen zu krystallisirbarer Essigsäure, die mit einer Kältemischung umgeben ist, als eine blendend weisse, sehr zerfliessliche krystallinische Masse, die von wasserfreier Phosphorsäure ohne Bildung einer dem Acetonitril entsprechenden Verbindung verkohlt wird.

Aethylacetamid $= \left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$, ist aus dem essigsauren Aethyloxyd noch nicht dargestellt, sondern durch Einwirkung von Aethylamin auf essigsaures Aethyloxyd erhalten (s. unter Acetoxylamid S. 89).

Kohlensaures Aethylamin. a) Wasserfreies, $C_4H_7N . CO_2$, erhält man beim Einleiten trockener Kohlensäure in wasserfreies Aethylamin als eine schneeweisse, pulverförmige Masse, deren wässerige Lösung nicht sogleich Chlorbarium fällt, sondern erst nach einiger Zeit oder beim Erwärmen.

b) Wasserhaltiges. Mischt man geschmolzenes, trockenes, salz-

---

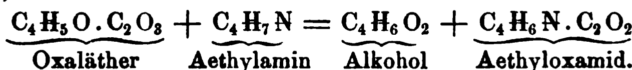
[1]) Ueber die Platin- und Palladiumbasen des Aethylamins vergleiche Artikel Platinbasen und Palladiumbasen.

saures Aethylamin sorgfältig mit überschüssigem, getrocknetem kohlensauren Natron, so erhält man bei der Destillation das kohlensaure Aethylamin als eine mit einer dicken Flüssigkeit getränkte krystallinische Masse, dessen Lösung stark alkalisch reagirt. Der Geruch desselben ist ammoniakalisch; es giebt schon bei gewöhnlicher Temperatur rothes Lackmuspapier bläuende Dämpfe aus, ist sehr zerfliesslich und löst basisch-kohlensaures Kupferoxyd und basisch-kohlensaures Zinkoxyd auf.

Die Analyse des Salzes ergab mehr Kohlenstoff und Wasserstoff als der Formel $C_4H_7N \cdot HO \cdot CO_2$ entspricht.

Molybdänsaures Aethylamin, $C_4H_7N \cdot HO, 2MoO_3$, erhält man durch Auflösen von Molybdänsäure in Aethylamin und Verdunsten über Chlorcalcium in weissen Schuppen, die beim Eintrocknen rothbraun werden (Meyer).

Oxalsaures Aethylamin, $C_4H_7N \cdot HO + C_2O_3$. Gerade rhombische Säulen, die man durch Sättigen von Aethylamin mit Oxalsäure und Abdampfen erhält. Beim Erhitzen verwandelt es sich unter Verlust von 2 Aeq. Wasser in Aethyloxamid. Erhitzt man ein Gemenge von oxalsaurem Aethylamin mit überschüssiger Oxalsäure, so bildet sich eine kleine Menge Aethyloxaminsäure. Das Aethyloxamid, $C_6H_8NO_2 = C_4H_6N \cdot C_2O_2$, bildet sich auch bei der Einwirkung von Aethylamin auf Oxaläther (s. Oxamid und Oxaminsäure):



$$\underbrace{C_4H_5O \cdot C_2O_3}_{\text{Oxaläther}} + \underbrace{C_4H_7N}_{\text{Aethylamin}} = \underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}} + \underbrace{C_4H_6N \cdot C_2O_2}_{\text{Aethyloxamid.}}$$

Phosphorsaure Aethylamin-Magnesia, $MgO \cdot C_4H_7N \cdot HO \cdot {}_cPO_5 + 10\,aq.$ (?), erhält man, auf Zusatz von phosphorsaurem Natron zu der mit Aethylamin und einem Aethylaminsalz versetzten Lösung von schwefelsaurer Magnesia, als voluminösen, beim Stehen krystallinisch werdenden Niederschlag, der viel löslicher als die entsprechende Ammoniakverbindung ist, und über Schwefelsäure sämmtliches Wasser und einen Theil des Aethylamins verliert

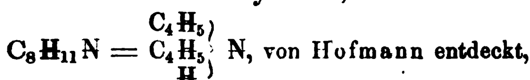
Salpetersaures Aethylamin erhält man durch Sättigen von Aethylamin mit Salpetersäure; es krystallisirt schwierig in leichten, sehr zerfliesslichen Schuppen. Meistens erhält man nur eine syrupartige farblose Masse, die beim Erhitzen zersetzt wird und sich unter beständiger Gasentwickelung färbt. In der Retorte bleibt Kohle, das Destillat besteht aus einer braunen wässerigen Flüssigkeit, auf der einige Oeltröpfchen von eigenthümlichem unangenehmen Geruch schwimmen. Die sich ausserdem entwickelnden Gase brennen, angezündet, mit blassgelber Flamme.

Schwefelsaures Aethylamin. Zerfliesslich, nicht krystallisirbar, leicht in Alkohol löslich, trocknet im Vacuum zu einer durchscheinenden, gummiähnlichen Masse ein. Beim Kochen der Lösung entweicht etwas Aethylamin und der saure Rückstand scheidet eine humusartige Masse ab. Das schwefelsaure Aethylamin bildet, nach Stenner und Kamner, mit schwefelsaurer Thonerde ein dem gewöhnlichen Alaun entsprechend zusammengesetztes und isomorphes Doppelsalz, $C_4H_7N \cdot HO \cdot SO_3 + Al_2O_3 \cdot 3SO_3 + 24HO$, welches sich bei 25°C. in 6,89 Thln. Wasser löst. Es krystallisirt gewöhnlich in Octaëdern, doch bilden sich zuweilen auch Prismen, welche aber beim Umkrystallisiren wieder Octaëder geben.

Auch mit schwefelsaurer Magnesia bildet das schwefelsaure Aethylamin ein Doppelsalz, welches entweder 6 oder 7 Aeq. Krystallwasser enthält (Meyer).

Aethylammoniumsulfhydrat (Schwefelwasserstoff-Schwefeläthylammonium). Farblose, leicht schmelzbare und flüchtige Krystalle, die sich an der Luft gelb färben, Feuchtigkeit daraus anziehen und sich in gelbe Tröpfchen verwandeln. Man erhält dieselben durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zu wasserfreiem Aethylamin, welches sich in einem mit Eis umgebenen Kolben befindet.

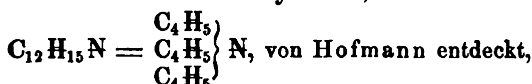
Biäthylamin,



$$C_8H_{11}N = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$$, von Hofmann entdeckt,

erhält man durch Erhitzen einer wässerigen Lösung von Aethylamin mit einem Ueberschuss von Bromäthyl in zugeschmolzenen Röhren als bromwasserstoffsaures Salz, aus dem man durch Destillation mit Kali die Base als eine flüchtige, bei 57° C. siedende, brennbare Flüssigkeit erhält, die sich sehr leicht in Wasser löst und stark alkalisch reagirt. Das Platindoppelsalz der Base ist ziemlich löslich und scheidet sich in orangerothen Körnern aus. Weltzien erhielt orangegelbe, grosse, glänzende Krystalle, die, nach J. Müller, dem monoklinometrischen Krystallsystem angehören. Das Biäthylamin ist ein Ammoniak, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Aethyl ersetzt sind.

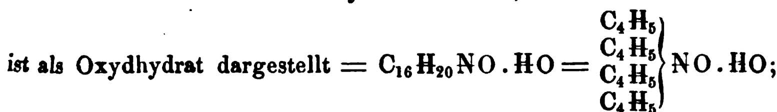
Triäthylamin,



$$C_{12}H_{15}N = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N$$, von Hofmann entdeckt,

erhält man durch Einwirkung von Bromäthyl auf Biäthylamin. Schon nach kurzem Sieden erstarrt die Mischung zu einer Masse oft zollgrosser Krystalle von bromwasserstoffsaurem Triäthylamin. Auf Zusatz von Kali scheidet sich die Base als eine leichte, farblose, stark alkalische, flüchtige und brennbare Flüssigkeit ab. Das Platindoppelsalz ist ausserordentlich löslich in Wasser, aus dem es beim Erkalten in prachtvollen, morgenrothen, rhombischen, sehr regelmässigen Krystallen anschiesst, die bei 100° C. anfangen zu schmelzen. Am leichtesten erhält man das Triäthylamin beim Erhitzen des Teträthylammoniumoxydhydrats. In dem Triäthylamin sind die drei Wasserstoffäquivalente des Ammoniaks durch 3 Aeq. Aethyl vertreten.

Teträthylammonium,



ist als Oxydhydrat dargestellt $= C_{16}H_{20}NO \cdot HO = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} NO \cdot HO$;

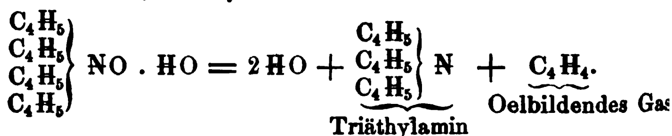
es ist von Hofmann entdeckt.

Man erhält dasselbe durch Zersetzung einer Lösung von Jodteträthylammonium mit frisch gefälltem Silberoxyd und Verdampfen der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure, wo dieselbe nach einiger Zeit lange, haarfeine, sehr zerfliessliche Nadeln, die vielleicht Krystallwasser enthalten, absetzt. Bei längerem Verweilen im Vacuum verschwinden

die Krystalle wieder und man erhält eine halbfeste Masse, die ebenfalls leicht zerfliesst. Die Lösung reagirt stark alkalisch, schmeckt bitter und scharf, und wirkt ätzend wie Kalilösung, der sie auch im Geruch gleicht. Die Base verseift die Fette, zieht Kohlensäure aus der Luft an, und entwickelt schon in der Kälte Ammoniak aus den Ammoniaksalzen. Bringt man zu einer Rohr- oder Traubenzucker enthaltenden Kupferlösung eine Lösung von Teträthylammoniumoxydhydrat, so entsteht ein blauer Niederschlag, der sich im Ueberschuss der Base mit tiefblauer Farbe löst. Beim Erhitzen der Traubenzucker enthaltenden Lösung wird das Kupferoxyd leicht zu Kupferoxydul reducirt, aber langsam und unvollkommen, wenn die Lösung Rohrzucker enthält. Die Reactionen des Teträthylammoniums gegen Metalloxyde sind dieselben wie die des Kalis, mit Ausnahme der gegen das Chromoxyd, welches sich nicht im Ueberschuss der Base löst.

Kaliumamalgam zersetzt die Lösung der Base nicht.

Beim Erhitzen zum Sieden wird eine mässig concentrirte Lösung von Teträthylammoniumoxydhydrat nicht zersetzt, dies geschieht aber selbst im Wasserbade, wenn die Lösung sehr concentrirt ist. Es bilden sich dabei Wasser, Triäthylamin und ölbildendes Gas:



$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\} NO \,.\, HO = 2HO + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\} N}_{\text{Triäthylamin}} + \underbrace{C_4H_4}_{\text{Oelbildendes Gas}}.$$

Erhitzt man die Base mit Jodäthyl, so bildet sich Jodteträthylammonium und Alkohol. Bei der Behandlung der Base mit Chlor, Brom und Jod erhält man nicht länger basische Substitutionsproducte. Die Bromverbindung krystallisirt aus Alkohol in prächtigen, orangegelben Nadeln. Die Jodverbindung erhält man entweder durch Zusatz von Jodlösung zur Base, oder auch schon bei der Einwirkung der Luft auf Jodteträthylammonium.

Mit Cyansäure bildet die Base beim Abdampfen Teträthylharnstoff. Die Salze des Teträthylammoniumoxyds erhält man entweder durch Sättigen der freien Base mit den verschiedenen Säuren, oder durch die Zersetzung der Jodverbindung mit den verschiedenen Silbersalzen. So wurden die Brom- und Chlorverbindungen, sowie das Kohlensäure-, Phosphorsäure-, Salpctersäure- und Schwefelsäuresalz dargestellt, welche Verbindungen alle krystallisirten, leicht löslich und, ausser dem kohlensauren Salz, leicht zerflieslich waren.

Das Jodteträthylammonium, $C_{16}H_{20}NI$, welches zum Ausgangspunkt aller Verbindungen dieser Base dient, bildet sich leicht beim Behandeln von trockenem Triäthylamin mit wasserfreiem Jodäthyl, schon bei gewöhnlicher Temperatur unter schwacher Wärmeentwickelung, beim Erhitzen bis 100° C. unter starker Erwärmung, worauf beim Erkalten die Masse zu einer weissen oder gelblichen Krystallmasse erstarrt, je nachdem Triäthylamin oder Jodäthyl im Ueberschuss vorhanden war. Die Krystalle, welche in Wasser, Alkohol, nicht in Aether löslich sind, werden durch Auflösen in kaltem Wasser und freiwilliges Verdunsten gereinigt, wobei sie sehr schön und gross erhalten werden. Sie schmelzen bei raschem Erhitzen und zersetzen sich in Triäthylamin und Jodäthyl, welche in gesonderten Schichten

überdestilliren, sich jedoch schnell wieder in die ursprüngliche Verbindung verwandeln.

Von Kali wird die Verbindung selbst beim Kochen nicht zersetzt, erst wenn die Lösung zur Trockne verdampft ist, zerlegt sie sich in Jodäthyl und Triäthylamin. Die Lösung der Jodverbindung wird durch Kali gefällt; bringt man Teträthylammoniumoxydhydrat zu Jodkalium, so scheidet sich Jodteträthylammonium aus, da es in Kali unlöslich ist. Das Jodteträthylammonium bildet sich auch neben Aethylamin, Diäthylamin und Triäthylamin bei der Behandlung von überschüssigem Jodäthyl mit Ammoniak. Das Jodteträthylammonium verbindet sich mit Jodquecksilber zu einer Doppelverbindung von der Formel $C_{16}H_{20}NI . 5HgI$. Man erhält dieselbe durch Kochen von Jodquecksilber mit einer Lösung von Teträthylammoniumjodid als eine schwere, durchsichtige Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer spröden, gelben Krystallmasse erstarrt, die in Wasser unlöslich ist. Auch beim Zusammenbringen einer Lösung von Teträthylammoniumjodid mit einem grossen Ueberschuss von Chlorquecksilber erhält man dieselbe Verbindung neben der entsprechenden Chlorverbindung, welche man durch Kochen mit Wasser entfernt.

Kocht man die Lösung des Jodteträthylammoniums an der Luft, so scheiden sich rothe Krystalle ab, welche wahrscheinlich mit den bei monatlangem Stehen der Lösung des durch Erhitzen von Ammoniak mit überschüssigem Jodäthyl erhaltenen Jodteträthylammoniums sich ausscheidenden Krystallen identisch sind. Dieselben sind alsdann bläulichschwarz, quadratisch, und von Haidinger in Bezug auf die Lichtverhältnisse und Krystallform näher untersucht worden. Dieselben haben die Zusammensetzung $C_{16}H_{20}NI_3$. Schneller, aber nur klein, erhält man die Krystalle des Teträthylammoniumtrijodids, wenn man die durch Erhitzen von Jodäthyl mit Ammoniak erhaltene Lösung mit Jod behandelt. Dasselbe ist schwerlöslich in kaltem, leicht in siedendem Weingeist, ebenso in Jodkalium, Jodammonium und den gepaarten Ammoniaken, aus welchen Lösungen es durch Zusatz von Wasser gefällt wird.

Durch Kochen mit Kali wird die wässerige Lösung dieses Körpers theilweise zersetzt, es bildet sich Triäthylamin, Jodoform, jodsaures Kali und Jodkalium, wahrscheinlich auch Kohlenwasserstoffe. Ein Theil des Teträthylammoniumtrijodids entzieht sich der Zersetzung, selbst beim Schmelzen mit Kali (Weltzien).

Ferner findet sich in der Mutterlauge, aus der das Trijodid auskrystallisirt ist, wahrscheinlich noch eine höhere Jodverbindung, welche sich auf Zusatz von Wasser als eine schwere ölige, braunrothe Flüssigkeit abscheidet, die vermuthlich Teträthylammoniumpentajodid ist, dem krystallisirbaren Tetramethylammoniumpentajodid entsprechend.

Das Teträthylammoniumchlorid bildet mehrere Doppelsalze, von denen die folgenden von Hofmann näher untersucht wurden.

Teträthylammonium-Goldchlorid, $C_{16}H_{20}NCl + AuCl_3$, erhält man beim Vermischen der Lösungen beider Chloride als citronengelbes, schwach krystallinisches Pulver, welches in kaltem Wasser und in Chlorwasserstoffsäure nur wenig löslich ist und sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt.

Teträthylammonium-Platinchlorid, $C_{16}H_{20}NCl + PtCl_2$,

erhält man beim Vermischen der Lösungen beider Salze als einen orangegelben, krystallinischen Niederschlag, der sich in vielem Wasser, kaum in Alkohol und gar nicht in Aether löst, gerade wie das entsprechende Kalium und Ammoniumsalz, während die Platindoppelsalze der flüchtigen Aethylbasen sich durch grössere Löslichkeit auszeichnen. Aus der wässerigen Lösung kann man das Salz leicht in schönen regelmässigen Octaëdern, oder Combinationen desselben mit dem Würfel krystallisirt erhalten.

Teträthylammonium-Quecksilberchlorid, $C_{16}H_{20}NCl + 5HgCl$, erhält man beim Vermischen einer beinahe neutralen Lösung von Teträthylammoniumchlorid mit Quecksilberchlorid in schönen krystallinischen Blättchen, die in Wasser und Chlorwasserstoffsäure, besonders beim Sieden, leicht löslich sind, aus welcher Lösung sie beim Erkalten in fettglänzenden Platten krystallisiren.

Das Teträthylammoniumoxydhydrat entspricht in seiner Zusammensetzung dem Ammoniumoxydhydrat; denkt man in letzterem 4 Aeq. Aethyl an der Stelle von 4 Aeq. Wasserstoff, so erhält man das Teträthylammoniumoxydhydrat. Während aber das Ammoniumoxydhydrat sehr leicht in Ammoniak und Wasser zerfällt, hat das Teträthylammoniumoxydhydrat eine grössere Beständigkeit. *A. S.*

Aethylamyl s. Aethyl.

Aethylamyläther, Amyläthyläther, Amyläthyloxyd, der Doppeläther von Amyloxyd und Aethyloxyd $= C_{10}H_{11}O + C_4H_5O$ oder $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ bildet sich bei der Einwirkung von Aethyloxyd-Kali auf Chloramyl oder Amyloxyd-Kali auf Jodäthyl u. s. w. (s. Amyläthyloxyd unter Amyloxyd). *Fe.*

Aethylamylcitronsäure s. Amyloxydcitronsäure.

Aethylbasen. So werden sowohl die Ammoniake bezeichnet, in welchen Wasserstoff durch Aethyl ersetzt ist, wie auch die organischen Basen, Chinin, Anilin u. s. w., in welchen eine solche Substitution stattgefunden hat.

Aethylbioxysulfocarbonat s. Aethersulfokohlensäure, Verwandlungen.

Aethylbromür [1]), Bromäthyl, Bromwasserstoffäther, *Éther bromhydrique.* Von Serullas (1837) entdeckt. Formel: C_4H_5Br.

Man stellt das Aethylbromür entweder durch Einwirkung von Bromphosphor oder von Brom allein auf Alkohol dar. Nach Serullas bringt man in eine tubulirte Retorte 1 Thl. Phosphor nebst 40 Thln. Weingeist von 38° B. (0,84 specif. Gewicht) und fügt allmälig 7 bis 8 Thle. Brom zu, welche sich unter Wärmeentwickelung zu Aethylbromür

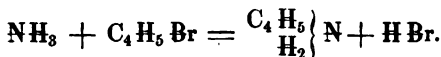
---

[1]) Literatur: Serullas, Annal. de chim. et de phys. T. XXXIV, p. 99. Schweigger, Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. XLIX, S. 241. Pogg. Annal. Bd. IX, S. 338. — Löwig, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. III, S. 291. — Marchand, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIII, S. 188. — Berthelot, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 351.

und phosphoriger Säure umsetzen. Man destillirt hierauf bei gelinder Wärme, versetzt das Destillat mit Wasser, und trocknet die sich abscheidende schwere, ölartige Flüssigkeit über Chlorcalcium.

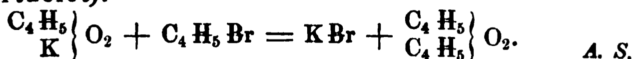
Löwig stellte dasselbe durch Destillation von 1 Thl. absolutem Alkohol mit 3 Thln. Brom dar; das Destillat theilt sich in zwei Schichten, deren untere aus Aethylbromür, Bromoform und freiem Brom besteht. Letzteres wird durch Schütteln mit verdünnter Kalilauge entfernt, worauf man das Bromäthyl durch fractionirte Destillation reinigt.

Das Aethylbromür ist eine wasserhelle, sehr flüchtige Flüssigkeit von 1,473 specif. Gewicht bei 0° C. Es siedet bei 40,7° C. (Pierre) und seine Dampfdichte beträgt 3,754 (Marchand). Es hat einen starken ätherartigen, etwas an Knoblauch erinnernden Geruch und brennenden Geschmack. Wasser löst nur wenig davon, mit Alkohol oder Aether lässt es sich in jedem Verhältniss mischen. Es lässt sich entzünden und verbrennt mit schön grüner, nicht russender Flamme unter Ausstossung von Bromdämpfen. Durch eine schwach glühende Glasröhre geleitet, zerfällt es in ölbildendes Gas und Bromwasserstoffgas. Gegen Ammoniak verhält es sich dem Aethyljodür entsprechend, insofern dadurch Aethylamin gebildet wird, welches mit Bromwasserstoff sich vereinigt:



$$NH_3 + C_4H_5Br = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + HBr.$$

Eine alkoholische Kalilösung giebt mit ihm Bromkalium und Aether (Berthelot):



$$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ K \end{matrix}\right\} O_2 + C_4H_5Br = KBr + \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2.$$

A. S.

Aethylbutyl s. Aethyl.

Aethylbutyläther, Aethylbutyloxyd, Butyläthyläther, der Doppeläther von Aethyloxyd und Butyloxyd $= C_8H_9O + C_4H_5O$ oder $\left.\begin{matrix} C_8H_9 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2$ entsteht durch gegenseitige Zersetzung von Aethyljodür und Butyloxyd-Kali, oder ähnlicher Verbindungen (s. Butyläthyloxyd unter Butyloxyd). *Fe.*

Aethylchlorür, Chloräthyl, leichte Salznaphta, Chlorwasserstoffäther, *Éther chlorhydrique*, *Chlorure d'éthyle* [1]). Dasselbe war in unreinem Zustande schon von den älteren Chemikern gekannt, Robiquet und Colin erkannten zuerst die richtige Zusammensetzung desselben.

Formel: C_4H_5Cl.

Es bildet sich leicht aus Alkohol und Salzsäure, $C_4H_6O_2 + HCl = C_4H_5Cl + 2HO$, sowie auch bei der Destillation von Alkohol mit vielen Chloriden, z. B.: Aluminiumchlorid, Antimonchlorid, Eisenchlorid, Phosphorchlorid, Platinchlorid, Platinchlorür, Schwefelchlorid, Zinkchlorid, Zinnchlorid u. a.

---

[1]) Literatur: Robiquet u. Colin, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. I, p. 348. — Regnault, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXXI, p. 355; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIII, S. 310; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XIX, S. 192 u. 264. — Kuhlmann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIII, S. 108. — Löwig, Pogg. Annal. Bd. XLV, S. 346.

Man stellt es zweckmässig in folgender Weise dar: absoluter Alkohol wird mit salzsaurem Gas gesättigt und hierauf in einer Retorte erhitzt, wobei man den entweichenden Dampf, um ihn von beigemengtem Alkohol und Salzsäuredämpfen zu befreien, erst durch lauwarmes Wasser leitet, dann durch eine Chlorcalciumröhre trocknet und endlich in einem mit einer Kältemischung umgebenen Gefäss verdichtet.

Man kann auch Alkohol mit rauchender Salzsäure vermischen und das Gemenge in gleicher Weise wie vorher erhitzen. Da übrigens Wasser die Einwirkung der Salzsäure auf den Alkohol schwächt, so erhält man um so mehr Aethylchlorür, je weniger Wasser vorhanden ist.

Es ist daher selbst vortheilhaft, salzsaures Gas in eine Mischung von 1 Thl. Weingeist mit 1 Thl. Schwefelsäure, die man gelinde erwärmt, zu leiten, wobei das Aethylchlorür sich sogleich entwickelt, und wie oben durch warmes Wasser gewaschen und durch Chlorcalcium getrocknet wird. Es mengt sich jedoch dem Aethylchlorür, wenn man nicht vorsichtig erhitzt, leicht etwas Aether bei.

Nach einer anderen Methode werden 2 Thle. Kochsalz mit einem Gemenge von 1 Thl. absolutem Alkohol und 1 Thl. Schwefelsäure destillirt. Auch hierbei erhält man leicht gewöhnlichen Aether beigemengt, was jedoch verhütet werden kann, wenn man das Gemenge nach obigem Verhältniss etwa 48 Stunden lang stehen lässt und hierauf bei einer 112° C. nicht übersteigenden Temperatur destillirt. Aus dem Destillat scheidet man durch Wasserzusatz das Aethylchlorür ab.

Es ist eine wasserhelle, dünne Flüssigkeit, von 0,921 specif. Gewicht bei 0° C.; es siedet bei 11° C. und bleibt auch bei — 29° C. noch flüssig. Seine Dampfdichte beträgt 2,219 (Thénard), das Aequivalent desselben bildet hiernach 4 Vol. Dampf. In Wasser ist es nur wenig löslich, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Wasser absorbirt bei 18° C. sein gleiches Volumen Aethylchlorürgas, und erhält dadurch einen süsslichen, kräftigen Geschmack. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit grüngesäumter Flamme, unter Entwickelung von Salzsäure.

Das Aethylchlorür löst Schwefel, Phosphor, Fette und ätherische Oele, mehrere Harze und Farbstoffe auf. Es verbindet sich mit mehreren Chlormetallen. Antimonsuperchlorid absorbirt den Dampf desselben unter Wärmeentwickelung und liefert eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche an trockener Luft zu einer Krystallmasse gesteht. Durch Wasser wird die Verbindung zersetzt. Mit Eisenchlorid erhält man undeutliche Krystalle, aus welchen Wasser das Aethylchlorür abscheidet, während viel Eisenoxyd niederfällt. Zinnchlorid verhält sich dem Antimonsuperchlorid ähnlich, insofern die anfangs flüssige Verbindung in trockener Luft beim Stehen in federbartähnlichen Krystallen am Rande des Gefässes efflorescirt. Durch Wasser wird auch sie zersetzt (Kuhlmann).

Das Aethylchlorür wird weder in wässeriger noch in alkoholischer Lösung durch salpetersaures Silberoxyd gefällt.

Verwandlungen des Aethylchlorürs. 1) Durch Wärme. Leitet man dasselbe dampfförmig durch eine schwach glühende Porcellanröhre, so zerfällt es in ölbildendes Gas und salzsaures Gas, $C_4H_5Cl = C_4H_4 + HCl$. In stärkerer Hitze scheidet sich Kohle ab, und man erhält, neben Salzsäure, Sumpfgas und Wasserstoffgas.

2) Durch Säuren. Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht wirkt

in der Kälte nicht ein, beim Erhitzen entsteht Salzsäure und etwas salpetrigsaures Aethyloxyd. Wasserfreie Schwefelsäure absorbirt viel Aethylchlorür und verwandelt sich in eine an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen auf 130° C. zu kochen anfängt und theilweise unzersetzt destillirt, während sich zugleich schweflige Säure bildet und der Rückstand sich schwärzt. Verdünnt man die rauchende Flüssigkeit mit Wasser, so scheidet sich ein Oel aus, welches kaum schwerer als Wasser ist, knoblauchartig riecht und stark zu Thränen reizt. In kaltem Wasser, leichter jedoch in wärmerem, löst es sich zu einer Silbersalze, aber nicht Barytsalze, fällenden Flüssigkeit. Die Flüssigkeit, aus welcher dieses Oel sich abgeschieden hat, enthält eine gepaarte Schwefelsäure, welche mit Chlorbarium versetzt, ein Barytsalz in seideglänzenden Nadeln krystallisirt liefert (Kuhlmann). Auch Schwefelsäurehydrat absorbirt Aethylchlorürgas, ohne es in der Kälte zu zersetzen; beim Erhitzen entweicht Salzsäure, ölbildendes Gas und zuletzt auch schweflige Säure.

3) Durch Kalium. Dasselbe wirkt heftig auf Aethylchlorür ein, so dass die Flüssigkeit ins Kochen geräth; doch vermindert sich die Einwirkung bald, da das Kalium sich mit einer weissen Rinde überzieht. Zerdrückt man dasselbe wiederholt, so verwandelt es sich zuletzt völlig in ein weisses Pulver. Dasselbe schwärzt sich beim Erhitzen, löst sich in Wasser unter Entwickelung von Wasserstoffgas zu einer Flüssigkeit, welche viel Chlorkalium und einen flüssigen Körper gelöst enthält, den man durch Schütteln mit Aether ausziehen kann. Beim Verdunsten hinterlässt der Aether ein Oel von eigenthümlichem Geruch, das mit heller Flamme brennbar ist (Löwig). Vermuthlich enthält der weisse Körper Aethylkalium, C_4H_5K, neben Chlorkalium, doch bedarf die Verwandlung noch einer näheren Untersuchung.

4) Durch Alkalien. Kalilauge zersetzt bei gewöhnlicher Temperatur das Aethylchlorür fast gar nicht, in der Wärme nur sehr langsam. Leitet man dasselbe dampfförmig über gelinde erhitzten Kali-Kalk, so erhält man Chlorkalium und sehr reines ölbildendes Gas: $C_4H_5Cl + KO = C_4H_4 + KCl + HO$. In alkoholischer Lösung wirkt das Kalihydrat rascher zersetzend auf das Aethylchlorür, und es scheidet sich bald Chlorkalium ab. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung in zugeschmolzenen Röhren auf 100° C. liefert dasselbe Aether und Chlorkalium: $C_4H_5Cl + C_4H_6O_2 + KO = 2\,C_4H_5O + KCl + HO$ (Balard). Leitet man Aethylchlorür in eine alkoholische Lösung von Schwefelkalium, oder Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, äthersulfokohlensaurem Kali und anderen Kalisalzen, so erhält man Chlorkalium, während das Kalium in der angewandten Verbindung durch Aethyl vertreten wird, also unter Bildung von Aethylsulfür, Aethylsulfhydrat und äthersulfokohlensaurem Aethyloxyd.

Ammoniak zersetzt in wässeriger Lösung das Aethylchlorür nur sehr langsam; ein trockenes Gemenge derselben liefert beim Erhitzen ölbildendes Gas und Salmiak: $C_4H_5Cl + NH_3 = C_4H_4 + NH_4Cl$. Es lässt sich voraussehen, dass Ammoniak in alkoholischer Lösung rascher zersetzend auf Aethylchlorür wirken, und dass hierbei, analog wie bei Aethylbromür und Aethyljodür, wahrscheinlich salzsaures Aethylamin entstehen wird: $C_4H_5Cl + NH_3 = C_4H_7N \,.\, HCl$.

5) Durch Chlor. Im zerstreuten Lichte wirkt Chlorgas anfangs nur sehr langsam auf Aethylchlorür ein, während im Sonnenlichte selbst

Entzündung und Absatz von Kohle stattfinden kann. Leitet man die Einwirkung durch directes Sonnenlicht ein, setzt sie hierauf im zerstreuten Tageslichte fort und vollendet sie zuletzt wieder im Sonnenlichte, so erhält man unter Entwickelung von Salzsäure folgende Reihe von Substitutionsproducten:

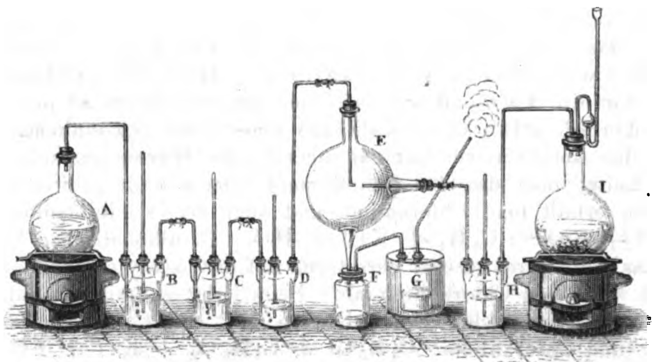
einfach-gechlortes Aethylchlorür, $C_4 H_4 Cl_2$
zweifach-gechlortes Aethylchlorür, $C_4 H_3 Cl_3$ = Acetylchlorid,
dreifach-gechlortes Aethylchlorür, $C_4 H_2 Cl_4$ = Chloracetylchlorid,
vierfach-gechlortes Aethylchlorür, $C_4 H\, Cl_5$ = Bichloracetylchlorid,
fünffach-gechlortes Aethylchlorür, $C_4\, Cl_6$ = Trichloracetylchlorid,
oder Anderthalb-Chlor-Kohlenstoff.

Letztere Substanz ist identisch mit dem auch auf anderen Wegen darzustellenden Anderthalb-Chlorkohlenstoff. Die übrigen Producte sind nicht identisch aber isomer mit den aus dem ölbildenden Gas durch Chlor zu erhaltenden Verbindungen (Vinylchlorür und Verbindungen desselben). Wir wollen einige dieser Producte, nach den Angaben Regnault's, hier näher beschreiben.

Chloräthylchlorür (Chloraldehyd, Aldehydchlorid, *Éther hydrochlorique monochloruré*). Formel: $C_4 H_4 Cl_2 = \left.\begin{matrix} C_4 H_4 \\ Cl \end{matrix}\right\} Cl$.

Regnault wendet zur Darstellung dieser Verbindung den in Fig. 33 abgebildeten Apparat an. Aus dem Kolben *A* entwickelt man (durch

Fig. 33.



Erwärmen einer Mischung gleicher Volumina Alkohol und rauchender Salzsäure) Aethylchlorür, welches durch die drei Waschflaschen *B*, *C*, *D* geht, wovon die mittlere Schwefelsäure, die beiden anderen lauwarmes Wasser enthalten, wodurch Salzsäure und Alkohol zurückgehalten werden. Auf der anderen Seite entwickelt man in dem Kolben *I* Chlorgas, welches in *H* gewaschen wird, und in dem Ballon *E* endlich mit dem feuchten Aethylchlorür zusammentrifft. Man lässt anfangs das Sonnenlicht mittelst eines Spiegels auf den Ballon fallen; sobald aber die Einwirkung eingeleitet ist, bedarf man dessen nicht mehr. Man hat nun Sorge zu tragen, dass das Aethylchlorür sich in einem raschen Strom entwickelt, damit nicht die chlorreicheren Producte in zu grosser Menge sich bilden.

Das Chloräthylchlorür verdichtet sich zum Theil schon im Ballon *E* zu Tropfen, die durch die Spitze in das Gefäss *F* fallen, theils wird es

erst durch Abkühlen in der mit kaltem Wasser umgebenen Flasche *G* condensirt, während die Salzsäure daraus entweicht. Die in den zwei Flaschen *F* und *G* gesammelte Flüssigkeit (oder auch nur die in der letzten Flasche *G* enthaltene) wird mit Wasser mehrmals geschüttelt, hierauf im Wasserbade destillirt, und endlich noch über Aetzkalk rectificirt. Die ersten Tropfen, welche hierbei übergehen, enthalten gewöhnlich etwas unverändertes Aethylchlorür und werden daher bei Seite gethan, sowie auch das letzte Viertel, welches chlorreichere Producte zu enthalten pflegt.

Das Chloräthylchlorür ist ein farbloses, leicht flüssiges Liquidum von 1,24 specif. Gewicht bei 17°C. Im Geruch hat es mit dem Oel des ölbildenden Gases Aehnlichkeit; es schmeckt süss, doch zugleich pfefferartig. Es siedet bei 64°C. und seine Dampfdichte wurde zu 3,478 gefunden. In Wasser ist es unlöslich, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar.

Von alkoholischer Kalilösung wird es nur sehr wenig angegriffen und kann fast völlig unverändert davon abdestillirt werden, doch bildet sich immer etwas Chlorkalium und ein braunes, klebriges Harz, während zugleich derselbe Geruch wie bei der Behandlung von Aldehyd mit Kali sich bemerklich macht. Möglich, dass hierbei etwas Aldehyd entsteht: $C_4H_4Cl_2 + 2KO = C_4H_4O_2 + 2KCl$. Selbst mit metallischem Kalium, das auf Aethylchlorür so lebhaft einwirkt, kann es zusammengebracht werden, ohne dass es eine Veränderung erleidet; es lässt sich zum Kochen erhitzen, ohne dass das Kalium seinen Metallglanz darin verliert.

Durch letztere Eigenschaften ist das Chloräthylchlorür von dem damit isomeren Oel des ölbildenden Gases gänzlich verschieden, da dieses mit Kali und Kalium leicht Chlorkalium liefert.

Bei weiterer Einwirkung von Chlor auf das Chloräthylchlorür wird der Wasserstoff allmälig Aequivalent nach Aequivalent durch Chlor substituirt. Es entstehen hier Producte, welche sich der Zusammensetzung nach Bichloräthylchlorür, Trichloräthylchlorür u. s. w. benennen lassen, und so von Regnault bezeichnet sind. Nach Kolbe enthalten diese Körper wohl nicht mehr Aethyl, sondern Acetyl oder Chloracetyle; diese Körper sind daher als Acetylchlorid, Chloracetylchlorid u. s. w. aufgeführt (s. d. Art. Acetylchlorid S. 117, und Acetyl, secundäre Radicale, S. 123 u. ff.). Das letzte der hier entstehenden Producte, C_4Cl_5Cl, in welchem aller Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist, das Perchloräthylchlorür oder Trichloracetylchlorid, ist identisch mit dem Anderthalb-Chlorkohlenstoff. *A. S.*

Aethylcyamethan s. Cyanursaures Aethyloxyd, Zersetzungsproducte.

Aethylcyanür, Cyanäthyl, Propionitril, Metacetonitril, *Cyanure d'éthyle.* Entdeckt von Pelouze[1]) 1834.

---

[1]) Literatur: Pelouze, Journ. de Pharm. T. XX, p. 899. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. X, S. 249. — Frankland u. Kolbe, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 269. Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXV, S. 269. — Dumas, Malaguti u. Leblanc, Compt. rend. de l'académ. T. XXV, p. 657. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd XLIV, S 332. — Williamson, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXI, S. 60.

Formel: $C_6H_5N = C_4H_5 . Cy$.

Diese Verbindung erhält man entweder durch doppelte Zersetzung von Aethylverbindungen mit Cyanmetallen (z. B. $C_4H_5Cl + KCy = C_4H_5Cy + KCl$), oder auch durch Destillation von propionsaurem Ammoniak, so wie von Propionamid mit wasserfreier Phosphorsäure:

$$NH_4O . C_6H_5O_3 = C_6H_5N + 4HO.$$



Propions. Ammoniumoxyd Aethylcyanür

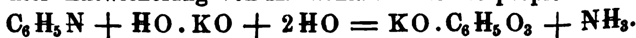
Zur Darstellung desselben nach der ersten Bildungsweise destillirt man ein inniges Gemenge von 1 Thl. Cyankalium und 2 Thln. ätherschwefelsaurem Kali. Man erhitzt im Sandbade bei langsam steigender Hitze, verdichtet die entweichenden Dämpfe im Kühlapparat und schüttelt das Destillat, welches neben Aethylcyanür, Cyanammonium, kohlensaures Ammoniak und andere Producte enthält, die ihm einen unerträglichen Geruch mittheilen, wiederholt mit Wasser, um es von den Beimengungen zu befreien. Der im Wasser gelöst bleibende Antheil kann durch Kochsalz abgeschieden werden; das ganze Product wird hierauf mit Chlorcalcium entwässert, und durch Rectification gereinigt, indem man den bei 88° C. übergehenden Theil für sich auffängt. Durch Schütteln des Destillates mit verdünnter Salzsäure nimmt man demselben den heftig angreifenden Geruch, der im Gegentheil angenehm ätherartig wird.

Ein anderes Verfahren, welches eine gute Ausbeute liefert, besteht in der Zersetzung des Jodäthyls durch Cyankalium. Rohes Jodäthyl, welches nicht weiter gereinigt zu werden braucht, wird mit 3 Thln. Weingeist gemischt und in eine Retorte gebracht, welche etwas mehr Cyankalium enthält, als der angewendeten Menge von Jodäthyl nach Aequivalenten entspricht. Beim Erhitzen im Wasserbade zum Kochen findet die Umsetzung zu Aethylcyanür und Kaliumjodür allmälig statt. Man versieht daher die Retorte mit einem Steigrohr, so dass das Verdampfende wieder verdichtet in die Retorte zurücktropft, und fährt mit dem Erhitzen in der Weise fort, bis eine Probe des Verdampfenden sich frei von Jod zeigt, was sich nach dem Vermischen und Erhitzen desselben mit weingeistiger Kalilösung leicht erkennen lässt. Sobald die Zersetzung vollständig ist, wird der Inhalt des Kolbens zur Trockne destillirt und durch Wasser das Aethylcyanür ausgefällt (Williamson).

Das Cyanäthyl ist eine bei 88° C. siedende farblose Flüssigkeit von 0,78 specif. Gewicht. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich, aber fast unlöslich in einer gesättigten Lösung von Kochsalz oder Chlorcalcium. Die unreine, heftig riechende Flüssigkeit ist nur durch den Gehalt an Cyanammonium sehr giftig, nicht so das reine Aethylcyanür.

Beim Kochen mit Kalilauge erleidet es eine merkwürdige Verwandlung; unter Entwickelung von Ammoniak liefert es propionsaures Kali:

$$C_6H_5N + HO.KO + 2HO = KO.C_6H_5O_3 + NH_3.$$

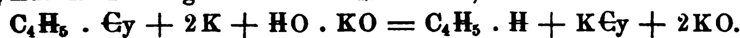


Aethylcyanür Propionsaures Kali

Dieselbe Zersetzung findet auch beim Kochen mit verdünnten Säuren statt.

Kalium wirkt lebhaft auf Cyanäthyl ein; es entweicht Aethylwasserstoffgas und im Rückstande findet man Cyankalium und Cyanäthin oder Kyanäthin. Letzteres, eine mit Aethylcyanür isomere Basis (s. Kyanäthin erste Aufl. Bd. IV, S. 744), erhält man nur in sehr geringer Menge, offenbar durch eine neben der Hauptzersetzung stattfin-

dende Metamorphose (Frankland und Kolbe). Man sollte vermuthen, dass das entweichende Gas Aethyl sein müsste, und Kolbe erklärt die Entstehung des Aethylwasserstoffs aus dem Gehalt von Kalihydrat in den angewendeten Kaliumstücken, also etwa:



$$\underbrace{C_4H_5 . Cy}_{\text{Aethylcyanür}} + 2K + HO . KO = \underbrace{C_4H_5 . H}_{\text{Aethylwasserstoff}} + KCy + 2KO.$$

(*H. K.*) *A. S.*

Aethyldithionsäure, Aethylunterschwefelsäure, Sulfäthylschwefelsäure (Löwig und Weidmann[1]), äthylschwefelige Säure, *Acide éthyl-sulfureux* (Gerhardt).

Sie entsteht durch Oxydation des Zweifach-Schwefeläthyls, Aethylsulfhydrats, Aethylsulfocyanürs und des schwefligsauren Schwefeläthyls, besonders mittelst Salpetersäure.



Formel: $HO . C_4H_5 . S_2O_5$ oder $\left.\begin{matrix} C_4H_5 . S_2O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$; oder $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ H\ O \end{matrix}\right\} S_2O_4$.

Zur Darstellung dieser Säure aus Mercaptan versetzt man dieses mit mässig starker Salpetersäure, welche anfangs dasselbe langsam löst und hierauf unter starker Wärmeentwickelung salpetrige Dämpfe ausstösst; sobald die Einwirkung nachlässt, fügt man wieder Mercaptan in kleinen Portionen zu, ohne jedoch einen Ueberschuss zuzusetzen. Die Lösung wird zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure im Wasserbade zum Syrup eingedampft, dieser mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt gesättigt, und die von niederfallendem schwefelsauren Baryt getrennte Flüssigkeit zur Krystallisation verdunstet. Man löst die Krystalle des Barytsalzes in Wasser auf, fällt durch schwach überschüssige Schwefelsäure den Baryt aus, sättigt die freie Säure mit kohlensaurem Bleioxyd, bis etwas Blei sich in Lösung zeigt, welches hierauf durch Einleiten von Schwefelwasserstoff wieder ausgefällt wird. Die filtrirte Flüssigkeit giebt beim Verdunsten einen ölartigen Rückstand von 1,30 specif. Gewicht (Kopp), welcher nach einiger Zeit, besonders in der Kälte, sich in wasserhelle Krystalle verwandelt. Die Säure ist geruchlos, stark sauer, hintennach unangenehm schmeckend (Löwig und Weidmann).

Aus Schwefelcyanäthyl erhielt Muspratt dieselbe Säure, indem er $1\frac{1}{2}$ Unzen davon mit der gleichen Menge Salpetersäure in einer mit Kühlrohr versehenen Retorte erhitzte, und das Destillat von Zeit zu Zeit cohibirte. Die erste Einwirkung ist sehr heftig, hierauf mässigt sich dieselbe; es entsteht hierbei immer etwas Schwefelsäure, um so mehr, je concentrirter die angewendete Salpetersäure war. Die im Wasserbade eingedampfte Lösung wurde zuerst in Barytsalz, dieses in Bleisalz verwandelt, welches endlich durch Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Muspratt stellte die Säure nicht krystallinisch dar.

Die Säure zieht aus der Luft leicht Feuchtigkeit an, zerfliesst und mischt sich mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss. Beim Erhitzen wird sie erst in hoher Temperatur unter Entwickelung von Schwefelsäure und schwefliger Säure zersetzt. Nach dem Schmelzen mit Kalihydrat entweichen auf Zusatz von Salzsäure reichliche Mengen von schwefliger Säure.

---

[1]) Literatur: Löwig u. Weidmann, Pogg. Annal. Bd. XLVII, S. 153 u. Bd. XLIX, S. 329. — H. Kopp, Annal. d. Pharm. Bd. XXXV, S. 346. — Muspratt, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 251.

Die Säure lässt sich als eine gepaarte Verbindung von Aethyl mit Dithionsäure (Unterschwefelsäure) ansehen, oder, nach Kolbe, als eine Sauerstoffverbindung des gepaarten Radicals $C_4H_5 \frown S_2$, ähnlich wie derselbe die Propionsäure als die Sauerstoffverbindung von $C_4H_5 \frown C_2$ betrachtet. Gmelin betrachtet sie als äthylschweflige Säure, $C_4H_6O_2 . 2SO_2$, oder als die der Aetherschwefelsäure entsprechende Verbindung der schwefligen Säure. *(H. K.) A. S.*

Aethyldithionsaure Salze. Sie lassen sich durch Sättigen der freien Säure mit den Basen oder deren kohlensauren Salzen, oder auch durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsauren Salzen darstellen. Sie sind alle löslich in Wasser, krystallisirbar, und vertragen eine hohe Temperatur ohne Zersetzung. Beim Glühen schwärzen sie sich, liefern schweflige Säure, übelriechende schwefelhaltige flüchtige Producte, die mit violetter Flamme verbrennen, und hinterlassen Schwefelmetall mit Kohle gemengt, oft als pyrophorische Masse.

Aethyldithionsaures Ammoniumoxyd. Beim Sättigen der concentrirten Säure mit Ammoniak scheiden sich weisse, in Wasser unlösliche, völlig verbrennliche Flocken des neutralen Salzes ab; beim Eindampfen des Filtrats krystallisirt ein saures Salz in breiten Blättern oder Tafeln, die an der Luft zerfliessen und in Alkohol leicht löslich sind.

Aethyldithionsaurer Baryt: $BaO . C_4H_5 . S_2O_5 + aq.$ Das Salz krystallisirt aus der concentrirten Lösung in wasserhellen schiefrhombischen Prismen; durch Zusatz von Alkohol wird es daraus in seideglänzenden Nadeln gefällt. Die Krystalle verlieren das Wasser leicht schon unter 100° C., vertragen aber hierauf eine sehr hohe Temperatur ohne Veränderung; in starker Glühhitze hinterlässt es einen pyrophorischen Rückstand. In Wasser ist es sehr leicht löslich, so wie auch in verdünntem, nicht in absolutem Alkohol.

Aethyldithionsaures Bleioxyd, $PbO . C_4H_5 . S_2O_5 + aq.$, krystallisirt aus der heissen concentrirten Lösung in farblosen Tafeln. In Wasser, so wie auch in Alkohol (Muspratt) ist es leicht löslich. Das Salz verliert bei 100° C. 1 Aeq. Wasser, und bläht sich beim starken Erhitzen unter Schwärzung auf.

Aethyldithionsaures Eisenoxydul. In der heissen concentrirten Säure löst sich Eisen unter Entwickelung von Wasserstoff auf, und beim Erkalten schiesst ein Eisenoxydulsalz in farblosen Säulen an, die in Wasser und Alkohol sich lösen.

Aethyldithionsaures Kali, $KO . C_4H_5 . S_2O_5 + aq.$, bildet weisse undurchsichtige Krystallblätter, die bei 100° C. 1 Aeq. Wasser verlieren; in höherer Temperatur schmilzt das Salz, unter Gewichtsverlust nach Löwig, und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Noch stärker erhitzt, bräunt es sich, entwickelt unter Aufblähen stinkende Dämpfe und hinterlässt ein Gemenge von Schwefelkalium und schwefelsaurem Kali. In Wasser und heissem Alkohol ist es leicht löslich, wenig in kaltem Alkohol.

Aethyldithionsaurer Kalk: $CaO . C_4H_5 . S_2O_5$ (bei 100° C. getrocknet). Luftbeständige, wasserhelle, denen des Barytsalzes ähnliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle, die beim Erwärmen auf 100° C. Krystallwasser verlieren.

Aethyldithionsaures Kupferoxyd: $CuO . C_4H_5 . S_2O_5 + 5 aq.$

Hellblaue, durchsichtige Krystalle, in der Form dem Barytsalze gleichend. Es verliert bei 120°C. 2 Aeq. Wasser. In Wasser und Alkohol ist es sehr leicht löslich.

Aethyldithionsaure Magnesia krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung in Säulen, welche bei 100°C. ihr Krystallwasser verlieren und sich leicht in Alkohol lösen.

Aethyldithionsaures Manganoxydul bildet farblose Nadeln, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind.

Aethyldithionsaures Natron: $NaO . C_4H_5 . S_2O_5$ (bei 100°C. getrocknet). Es gleicht dem Kalisalz. Die Krystalle zerfliessen langsam an der Luft, lösen sich schwer in kaltem Alkohol und krystallisiren daher beim Erkalten der heissen Lösung. Die Krystalle enthalten Wasser; sie lassen sich nicht ohne Zersetzung schmelzen.

Aethyldithionsaures Silberoxyd, $AgO . C_4H_5 . S_2O_5$. Die heiss gesättigte Lösung gesteht beim Erkalten zu einer aus farblosen Krystallblättchen bestehenden, in Alkohol löslichen Krystallmasse. Die Krystalle sollen beim Erhitzen unter Entwickelung von Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, welche erst in stärkerer Hitze unter Zersetzung sich schwärzt. In Wasser und in Weingeist sind sie löslich.

Aethyldithionsaures Zinkoxyd, $ZnO . C_4H_5 . S_2O_5 + 7 aq.$, schiesst aus der heiss gesättigten Lösung in dendritisch vereinigten undeutlichen Krystallen an. Dieselben verwittern in trockener Luft, ziehen in feuchter Luft aber Wasser an. Es löst sich leicht in Wasser und Weingeist. Bei 120°C. verliert es 2 Aeq. und bei 180°C. 3 weitere Aeq. Wasser, so dass das Salz bei dieser Temperatur noch 2 Aeq. Wasser zurückhält. *(H. K.) A. S.*

Aethylen syn. für ölbildendes Gas (siehe erste Aufl. Bd. IV, S. 545 u. vergl. Bd. VI, S. 128).

Aethylenbibromid s. Vinylbromür-Bromwasserstoff.

Aethylfluorür, Flusssäureäther, Fluoräther, von Reinsch dargestellt [1]). Wahrscheinliche Formel: C_4H_5F.

Man erhält es nicht durch Destillation von Flussspath mit Schwefelsäure und Alkohol, sondern durch Sättigen von absolutem Alkohol mit wasserfreier Fluorwasserstoffsäure, die man in Dampfgestalt in ersteren leitet, der in einem Bleigefäss in einem Gemenge von Schnee und Kochsalz stehen muss. Von dem so gesättigten Alkohol destillirt man ebenfalls in einer Blei- oder Platinretorte und unter guter Abkühlung des als Vorlage dienenden Platintiegels ungefähr den vierten Theil ab, bei dessen Mischung mit Wasser sich eine ätherische Flüssigkeit, wahrscheinlich der Fluoräther, als eine leichtere Schicht abscheidet. Er ist sehr flüchtig, farblos, riecht eigenthümlich, löffelkrautartig und verbrennt mit bläulicher Flamme unter Verbreitung von Flusssäuredämpfen. Er kann nicht in Glas aufbewahrt werden, wenigstens nicht in Berührung mit Wasser, indem er damit Fluorkieselkalium und Alkohol bildet (Reinsch). *H. K.*

Aethylformyl. So bezeichnet Löwig das Propylen (s. Allylwasserstoff).

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XIX, S. 314.

Aethyliak nannte Dumas zuerst die von Wurtz entdeckte Aethylbase (s. Aethylamin).

Aethyljodür, Aethyljodid, Jodäthyl, Jodwasserstoffäther, Hydrojodnaphta, *Éther jodhydrique*, *Jodure d'éthyle*. Entdeckt von Gay-Lussac[1]) 1815.

Das Aethyljodür bildet sich sowohl aus Alkohol und Jodwasserstoffsäure (Gay-Lussac), als auch bei der Einwirkung von Jod und Phosphor auf Alkohol (Serullas).

Man stellt es dar durch Destillation von 2 Vol. absolutem Alkohol mit 1 Vol. wässeriger Jodwasserstoffsäure von 1,7 specif. Gewicht; oder durch Behandlung von 2 Thln. Alkohol mit 3 Thln. Phosphorperjodid. Im letzteren Fall zersetzt sich 1 Aeq. Phosphorjodid ($P I_5$) mit 5 Aeq. Aethyloxydhydrat zu 5 Aeq. Aethyljodür, 5 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Phosphorsäure, welche letztere sich im Entwickelungsmoment mit einem sechsten Aeq. Alkohol zu Aetherphosphorsäure verbindet.

Gewöhnlich stellt man das Aethyljodür durch Einwirkung von Phosphor auf in Alkohol gelöstes Jod dar.

Nach Emil Kopp löst man Jod in 85proc. Alkohol auf, bringt hierauf Phosphor hinzu, bis die Lösung entfärbt ist, worauf man wieder Jod einträgt, dessen Farbe abermals durch Phosphor zum Verschwinden gebracht wird, wobei man allzu grosse Erwärmung durch Abkühlen des Gefässes von aussen zu vermeiden hat. Man fährt in derselben Weise fort, bis sich nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas zu entwickeln anfängt. Durch Destillation erhält man hieraus fast die theoretische Menge von Jodäthyl (?). Als Rückstand erhält man eine sehr saure Flüssigkeit, welche Phosphorsäure, Aethylphosphorsäure und etwas Jodwasserstoff enthält, so wie rothen Phosphor.

Marchand wandte folgende Verhältnisse an: In eine Flasche von $^1/_2$ Liter Inhalt bringt man 200 bis 300 Grm. absoluten Alkohol und 50 Grm. Jod; sobald dieses zum Theil gelöst ist, senkt man eine Phosphorstange an einem Platindraht ein, doch so, dass das ungelöste Jod nicht mit dem Phosphor in Berührung kommt, weil sonst eine zu heftige Erhitzung stattfinden würde. Man verschliesst hierauf die Flasche hermetisch mit einem Kork, durch welchen der Platindraht geht, und lässt stehen, bis Entfärbung eingetreten ist. Man nimmt jetzt den Phosphor heraus, fügt eine neue Portion Jod zu, worauf man abermals Phosphor einführt. In dieser Weise kann man zu 100 Grm. Alkohol 68 Grm. Jod bringen, wobei man etwa 20 Grm. Phosphor verbraucht. Die Lösung ist zuletzt syrupartig, und raucht an der Luft, durch Ueberschuss von Phosphor. Man setzt eine alkoholische Jodlösung zu, destillirt ab, und entzieht dem Destillat, wenn es gefärbt erscheint, das überschüssige Jod durch Schütteln mit Quecksilber. Durch Zusammenstellen mit Chlorcalcium und Rectification lässt es sich vollständig rein erhalten. Man erhält hierbei auf 2 Aeq. Jod nur etwa

[1]) Literatur: Gay-Lussac, Annal. de chim. et de phys. T. XCI, p. 89. — Serullas, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXV, p. 323 u. T. XLII, p. 119. — Emil Kopp, Journ. de Pharm. T. VI, p. 109. Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIII, S. 182. — Marchand, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIII, S. 186. — Frankland, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXI, S. 171.

1 Aeq. Aethyljodür, und verbraucht $^2/_5$ Aeq. Phosphor; das überschüssige Jod ist grossentheils im Rückstand enthalten.

Das Aethyljodür ist eine farblose Flüssigkeit, von starkem, eigenthümlich ätherischem Geruch. Es zeigt ein specif. Gewicht von 1,9206 bei 23° C. (Gay-Lussac), 1,97546 bei 0° C. (Pierre), 1,9464 bei 16° C. (Frankland). Es siedet bei 70° C. (Pierre, bei 751^{mm} Bar.); bei 72,2° C. (Frankland, bei $746,5^{mm}$ Bar.). Die Dampfdichte desselben beträgt 5,475 (Gay-Lussac), wonach 1 Aeq. desselben 4 Vol. Dampf liefert.

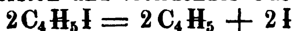
Es löst sich nur wenig in Wasser, mischt sich aber mit Alkohol oder Aether.

Es ist nur schwierig entzündbar; auf glühende Kohlen getropft, entwickelt es violette Dämpfe, ohne sich zu entzünden. Leitet man die *Dämpfe* durch ein dunkelroth glühendes Porcellanrohr, so erhält man *Jodelayl*, ölbildendes Gas und Wasserstoff, so wie zuweilen freies Jod (E. Kopp):



$$2\,C_4H_5I = C_4H_4I_2 + C_4H_4 + 2\,H.$$

Beim Aufbewahren im Lichte färbt es sich bald roth oder braun, indem Jod und Aethyl sich trennen; nimmt man das freie Jod durch Quecksilber weg, so zerfällt das Aethyljodür zuletzt vollständig in Jodquecksilber und Aethyl, welches letztere jedoch theilweise selbst in Aethylwasserstoff und ölbildendes Gas sich zerlegt:

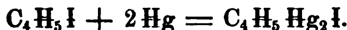


$$2\,C_4H_5I = 2\,C_4H_5 + 2\,I$$



$$2\,C_4H_5 = C_4H_4 + C_4H_6.$$

In zerstreutem Lichte geht diese Verwandlung viel langsamer vor sich, und es bildet sich bei Gegenwart von Quecksilber hauptsächlich Jodhydrargyräthyl:



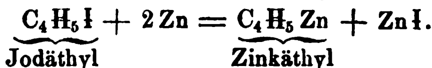
$$C_4H_5I + 2\,Hg = C_4H_5\,Hg_2I.$$

Beim Einleiten von Chlorgas scheidet sich Jod aus und es bildet sich Aethylchlorür. Wirkt das Chlor länger ein, so erhält man Chlorjod. Auch Salpetersäure scheidet sogleich Jod ab. Durch concentrirte Schwefelsäure bräunt sich das Jodäthyl. Durch wässeriges Kali wird es nur sehr langsam verändert. Leitet man den Dampf desselben über erhitzten Natronkalk, so erhält man reines ölbildendes Gas, und im Rückstand Jodkalium (Dumas und Stas): $C_4H_5I + KO = C_4H_4 + KI + HO$.

In alkoholischer Lösung wird es durch Silbersalze in derselben Weise zersetzt wie die Jodalkalimetalle; es schlägt sich nämlich Jodsilber nieder und die Lösung enthält die dem angewandten Silbersalz entsprechende Aethylverbindung. Auch beim Erhitzen von Silbersalzen mit trockenem Aethyljodür in zugeschmolzenen Röhren auf 100° C. findet dieselbe Umsetzung statt (Wurtz). So erhält man mit salpetersaurem Silberoxyd salpetersaures Aethyloxyd und Jodsilber, $C_4H_5I + AgO\,.\,NO_5 = C_4H_5O\,.\,NO_5 + AgI$; mit kohlensaurem Silberoxyd erhält man kohlensaures Aethyloxyd, mit pyrophosphorsaurem Silberoxyd beim Erwärmen pyrophosphorsaures Aethyloxyd, mit Silberoxyd beim Erwärmen Aether, $C_4H_5I + AgO = C_4H_5O + AgI$.

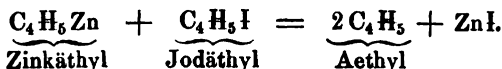
Durch Metalle wird das Aethyljodür mehr oder weniger leicht zersetzt; im Allgemeinen vereinigt sich ein Theil des Metalls mit dem Jod, ein anderer Theil mit dem Aethyl; letztere Verbindung kann aber wieder auf unzersetztes Aethyljodür oder auf das Metalljodür zersetzend einwirken und weitere Verwandlungen veranlassen.

Behandelt man Aethyljodür mit Zink in zugeschmolzenen Glasröhren bei niederer Temperatur, am besten bei Gegenwart von viel Aether, so erhält man hauptsächlich Zinkäthyl und Zinkjodür:



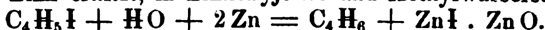
$$\underbrace{C_4H_5I}_{\text{Jodäthyl}} + 2\,Zn = \underbrace{C_4H_5Zn}_{\text{Zinkäthyl}} + ZnI.$$

Wird dagegen die Röhre sogleich längere Zeit auf 150° C. erhitzt, so wirkt das anfangs gebildete Zinkäthyl auf einen anderen Theil Aethyljodür ein und man erhält Aethyl und Zinkjodür (während zugleich ein Theil des Aethyls in ölbildendes Gas und Aethylwasserstoff zerfällt):



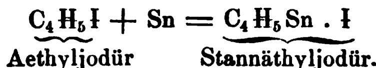
$$\underbrace{C_4H_5Zn}_{\text{Zinkäthyl}} + \underbrace{C_4H_5I}_{\text{Jodäthyl}} = \underbrace{2\,C_4H_5}_{\text{Aethyl}} + ZnI.$$

Bei Gegenwart von Wasser zersetzt sich das Aethyljodür, wenn man es mit Zink erhitzt, in Zinkoxyjodür und Aethylwasserstoff:



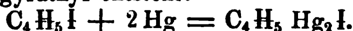
$$C_4H_5I + HO + 2\,Zn = C_4H_6 + ZnI\,.\,ZnO.$$

Auch beim Erhitzen mit Arsen, Zinn, Blei und anderen Metallen findet eine Einwirkung statt und man erhält Jodüre von Aethylmetallen. Aus Zinn z. B.:



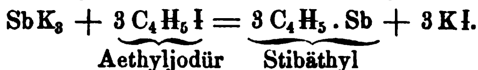
$$\underbrace{C_4H_5I}_{\text{Aethyljodür}} + Sn = \underbrace{C_4H_5Sn\,.\,I}_{\text{Stannäthyljodür.}}$$

Eisen, Kupfer und Quecksilber wirken dagegen nicht ein, letzteres aber wohl, wenn man es dem zerstreuten Tageslichte aussetzt, wodurch Jodhydrargyräthyl entsteht:



$$C_4H_5I + 2\,Hg = C_4H_5\,Hg_2I.$$

Kalium verhält sich gegen Aethyljodür dem Zink ähnlich, insofern es Aethyl beim Erhitzen abscheidet. Durch gleichzeitige Einwirkung von Kalium und anderen Metallen (also bei Anwendung von Kaliumlegirungen) vereinigt sich das Kalium mit dem Jod und das andere Metall bildet mit dem Aethyl ein gepaartes Radical. In dieser Weise liefert Jodäthyl mit Antimonkalium Stibäthyl, mit Arsenkalium Arsenäthyl (Aethylkakodyl u. a.), mit Bleikalium Plumbäthyl, mit Wismuthkalium Bismäthyl, mit Zinnkalium Stannäthyl. Z. B.:



$$SbK_3 + \underbrace{3\,C_4H_5I}_{\text{Aethyljodür}} = \underbrace{3\,C_4H_5\,.\,Sb}_{\text{Stibäthyl}} + 3\,KI.$$

Phosphor greift das Aethyljodür leicht an, ohne dass sich Gas entwickelt. Die hierbei entstehenden Producte sind nicht bekannt.

A. S.

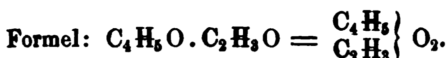
Aethylkalium nennt Löwig eine Verbindung ($K\,.\,C_4H_5$), welche er durch Zersetzung von Aethylchlorür mit Kalium erhielt (s. Aethylchlorür).

Aethylmercaptan, Mercaptan, syn. Aethylsulfhydrat.

Aethylmethyläther, Aethylmethyloxyd, Methyläthyloxyd. Von Williamson [1]) entdeckt.

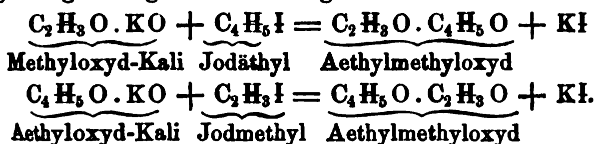
---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, S. 73; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LV, S. 257.



Formel: $C_4H_5O . C_2H_3O = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} O_2$.

Diese gemischte Aetherart lässt sich sowohl aus Aethyloxyd-Kali und Jodmethyl, als auch aus Methyloxyd-Kali und Jodäthyl gewinnen, in letzterem Falle aber leichter durch Destillation reinigen. Ihre Entstehung erfolgt zufolge der Gleichung:



$$\underbrace{C_2H_3O . KO}_{\text{Methyloxyd-Kali}} + \underbrace{C_4H_5I}_{\text{Jodäthyl}} = \underbrace{C_2H_3O . C_4H_5O}_{\text{Aethylmethyloxyd}} + KI$$

$$\underbrace{C_4H_5O . KO}_{\text{Aethyloxyd-Kali}} + \underbrace{C_2H_3I}_{\text{Jodmethyl}} = \underbrace{C_4H_5O . C_2H_3O}_{\text{Aethylmethyloxyd}} + KI.$$

Es ist eine schon bei 11° C. siedende Flüssigkeit, deren Dampfdichte *2,151* entspricht, wonach obige Formel 4 Volumina Dampf liefert.

A. S.

Aethylönanthyläther, Aethylönanthyloxyd. Unter diesem Namen hat Wills [1]) eine Verbindung beschrieben, welche er durch Einwirkung von Jodäthyl auf eine äquivalente Menge von sogenanntem Oenanthyloxyd-Natron erhielt. Es ist eine bei 177° C. siedende, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich ist, mit heller Flamme verbrennt, und ein specif. Gewicht von 0,791 bei 16° C. hat. Ihre Dampfdichte beträgt 5,095. Die Zusammensetzung soll der Formel $\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_{14}H_{15} \end{matrix}\right\} O_2$ entsprechen. Da aber der von Will's angewandte Alkohol, nach den Versuchen von Bouis, Caprylalkohol war, so wird die Verbindung wohl Aethylcapryläther gewesen sein.

A. S.

Aethyloxamid, von Wurtz [2]) entdeckt, ist Oxamid ($C_2O_2 . NH_2$), in welchem 1 Aeq. Wasserstoff des Amids durch Aethyl ersetzt ist; daher $C_2O_2 . N\left\{\begin{matrix} H \\ C_4H_5 \end{matrix}\right.$, oder $\left.\begin{matrix} H \\ C_4H_5 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right\} N$; es entsteht ganz analog dem Oxamid, durch Erhitzen von oxalsaurem Aethylamin, oder durch Einwirkung von Aethylamin auf oxalsaures Aethyloxyd (s. Oxamid).

Fe.

Aethyloxaminsäure, von Wurtz entdeckt, ist Oxaminsäure, in welcher Wasserstoff des Amids durch Aethyl ersetzt ist; sie wird, analog wie die Oxaminsäure aus saurem oxalsauren Ammoniak, durch Erhitzen von mit überschüssiger Oxalsäure versetztem oxalsauren Äthylamin erhalten (s. Oxaminsäure). *Fe.*

Aethyloxyd, syn. Aether, vergl. Aethyl.

Aethyloxydammoniak wird, wie Church [3]) angiebt, aus Aethyloxyd-Kali mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd erhalten; man kann diese Verbindung in mit trockenem Ammoniakgas gesättigten absoluten Alkohol annehmen.

---

[1]) Chem. Society Qu. Journ. T. VI, p. 307. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXI, S. 259; Pharm. Centralbl. 1854, S. 483. — [2]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. XXX, p. 490. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. LII, S. 284. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 334. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 43.

Aethyloxydhydrat, syn. Alkohol, vergl. Aethyl.

Aethyloxydkali, eine Verbindung von Aethyloxyd mit Kali ($KO . C_4H_5O$), entsteht bei Zerlegung des absoluten Alkohols durch Kalium (s. Alkohol, Zerlegung durch Kalium).

Aethyloxydzinnchlorid s. Aethyloxyd.

Aethyloxysulfocarbonat, syn. Aethersulfokohlensaures Aethyloxyd (s. Aethersulfokohlensaure Salze).

Aethyloxysulfocarbonat, saures, syn. Aethersulfokohlensäure.

Aethyloxysulfochlorür s. Acetyloxysulfochlorid.

Aethylpteritannsäure nennt Luck einen Körper, der nach ihm eine Verbindung von Pteritannsäure mit Aethyloxyd ist (s. Pteritannsäure).

Aethylrhodanür[1]), Aethylsulfocyanür, Schwefelcyanäthyl, *Sulfocyanure d'éthyle.*

Von Cahours (1845) entdeckt. Formel: $C_4H_5CyS_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Cy\end{matrix}\right\}S_2$.

Es entsteht durch doppelte Zersetzung von ätherschwefelsauren Alkalien oder Erdalkalien mit Schwefelcyankalium in concentrirten Lösungen:



$$\underbrace{KO . C_4H_5O . 2SO_3}_{\text{Aetherschwefelsaures Kali}} + \underbrace{C_2NS_2K}_{\text{Schwefelcyankalium}} = 2(KO . SO_3) + \underbrace{C_6H_5NS_2}_{\text{Aethylsulfocyanür}}$$

oder aus Chloräthyl (besser wohl Jodäthyl) und Schwefelcyankalium in alkoholischer Lösung.

Um es nach der ersten Weise darzustellen, hat man gewisse Vorsichtsmaassregeln zu beachten. Die Mischung schäumt nämlich sehr stark, weshalb die Retorte nur etwa zum zehnten Theil mit ihr angefüllt werden darf, und da leicht ein heftiges Stossen stattfindet, so ist es zweckmässig, die Destillation anfangs im Oelbade vorzunehmen, und erst nachdem der Inhalt der Retorte trocken geworden, erhitzt man über freiem Feuer. Man schüttelt das Destillat wiederholt mit Wasser, um Blausäure und Ammoniak, die beigemengt sind, zu entfernen, trocknet hierauf über Chlorcalcium und rectificirt. Der Siedepunkt steigt hierbei schnell auf 146°C. und erhält sich lange auf diesem Punkte. Das hierbei Uebergehende ist fast rein; es wird für sich aufgefangen und nochmals rectificirt.

Löwig stellte dasselbe aus Schwefelcyankalium und Chloräthyl dar. Die alkoholische Lösung ersteren Salzes sättigt man mit Chloräthylgas und stellt die Mischung einige Wochen lang in die Sonne, wobei

---

[1]) Literatur: Cahours, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XVIII, p. 264. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 99. — Löwig, Pogg. Annal. Bd. LXVII, S. 101. — Muspratt, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 251.

sich eine reichliche Menge von Chlorkalium abscheidet. Man vermischt sie hierauf mit Wasser, destillirt, versetzt das Destillat mit Wasser und Aether, wobei die sich abscheidende Aetherschicht das Aethylsulfocyanür aufnimmt. Durch Rectification lässt sich der Aether leicht davon trennen.

Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit von 1,02 specif. Gewicht bei 16°C., die bei 146° C. siedet; ihre Dampfdichte beträgt 3,018, wonach ihr Aequivalent 4 Vol. Dampf bildet. Es besitzt einen lauchartigen Geruch, der doch weniger unangenehm als der des Mercaptans oder Schwefeläthyls ist, und einen süsslichen, dem Anis ähnlichen Geschmack. Durch wässerige Kalilauge wird es auch beim Kochen nicht verändert, alkoholische zersetzt es schnell schon in der Kälte, scheidet Cyankalium ab und riecht hierauf dem Mercaptan ähnlich (Kolbe). Schwefelkalium zerlegt sich damit beim gelinden Erwärmen der alkoholischen Lösung in Schwefelcyankalium und Schwefeläthyl (Löwig). Es fällt in alkoholischer Lösung die Metallsalze nicht. Chlor und Brom wirken heftig darauf ein; letzteres liefert eigenthümliche, bis jetzt nicht genauer untersuchte, krystallinische Producte. Durch Kochen mit Salpetersäure wird es in Aethyldithionsäure verwandelt (Muspratt).

(*H. K.*) *A. S.*

Aethylseleniet (Selenäthyl, Selenwasserstoffäther, *Seleniure d'éthyle*). Entdeckt von Löwig [1]). Formel: C_4H_5Se.

Man vermischt in einer Retorte feingepulvertes Selenkalium mit oxalsaurem Aethyloxyd zu einem dicken Brei, erwärmt einige Stunden gelinde und destillirt hierauf. Es geht eine dem Schwefeläthyl ähnlich riechende und schmeckende Flüssigkeit über, welche beim Erhitzen unter Verbreitung von Selendämpfen verbrennt (Löwig).

Joy stellte diese Verbindung durch Destillation concentrirter Lösungen von Einfach-Selenkalium und ätherschwefelsaurem Kali dar. Er wandte hierbei auf 1 Thl. Selen, 2 Thle. Kalihydrat und 4 Thle. ätherschwefelsaures Kali an.

Eine gewisse Menge derselben Verbindung bildet sich, nach Siemens, auch bei der Darstellung des Selenmercaptans durch Destillation von Selenwasserstoff-Selenkalium mit ätherschwefelsaurem Kali, indem Selenwasserstoff entweicht.

Das Selenäthyl ist eine klare, blassgelbe Flüssigkeit von furchtbarem Geruch; es ist schwerer als Wasser und darin nicht löslich.

Das Selenäthyl verhält sich, nach den Versuchen von Joy, wie ein Radical, entsprechend dem Verhalten des Telluräthyls. Bei der Behandlung mit Salpetersäure oxydirt es sich und das entstandene Oxyd bildet mit Salpetersäure eine salzartige Verbindung. Durch Zusammenbringen dieses Salzes mit Chlorwasserstoffsäure, Brom- und Jodwasserstoffsäure erhält man die dem Oxyd entsprechenden Chlor-, Brom- und Jodverbindungen.

Selenäthylbromür, $(C_4H_5Se)Br$, scheidet sich auf Zusatz von Bromwasserstoffsäure zur Lösung des Selenäthyls in Salpetersäure in Form ölartiger Tropfen aus, die citrongelb gefärbt und schwerer als Wasser sind. In Ammoniak ist es leicht löslich.

Selenäthylchlorür, $(C_4H_5Se)Cl$. Setzt man zu der Lösung

---

[1]) Literatur: Löwig, Pogg. Annal. Bd. XXXVII, S. 552. — Joy, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVI, S. 35. Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 116.

des salpetersauren Selenäthyloxyds Salzsäure, so wird sie milchweiss und scheidet sogleich darauf das Selenäthylchlorür in ölartigen Tropfen ab. Es ist eine blassgelbe, klare, in Wasser untersinkende Flüssigkeit, wie es scheint im ganz reinen Zustande ohne Geruch. In Wasser und besonders in Salzsäure ist es etwas löslich.

Bei längerem Stehen des Selenäthylchlorürs in der Flüssigkeit, woraus es gefällt war, bilden sich darin grosse farblose Krystalle aus, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und beim Verdunsten wieder daraus krystallisiren. Die Lösungen reagiren sauer, geben mit Ammoniak Krystalle, aus welchen durch Kali Ammoniak entwickelt wird. Schweflige Säure schied daraus Selenäthyl ab. Die Analyse dieser Krystalle gab 13,7 Proc. Kohlenstoff, 4,3 Proc. Wasserstoff und 20,65 Proc. Chlor, also auf 1 Aeq. Chlor 4 Aeq. Kohlenstoff.

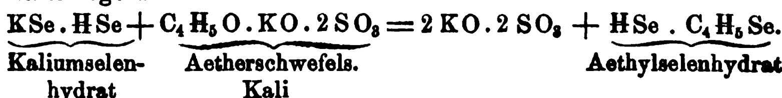
Selenäthyljodür, $(C_4H_5Se)I$, wird durch Jodwasserstoffsäure aus der Lösung von salpetersaurem Selenäthyloxyd oder von Selenäthylchlorür als ein schwarzes, halb metallisch glänzendes, in Wasser untersinkendes Liquidum gefällt. Es ist geruchlos, erstarrt nicht bei 0° C. und löst sich leicht in Ammoniak.

Salpetersaures Selenäthyloxyd muss in der Lösung von Selenäthyl in Salpetersäure angenommen werden, lässt sich aber nicht in fester Form darstellen. Die Auflösung geht unter Entwickelung von Stickoxydgas vor sich; bei starkem Eindampfen tritt Zersetzung ein.

Selenäthyl-Oxychlorür, $(C_4H_5Se)O + (C_4H_5Se)Cl$. Das Selenäthylchlorür ist in Ammoniak leicht löslich und beim Abdampfen hinterbleibt ein Gemenge von Selenäthyloxychlorür und Salmiak. Durch absoluten Alkohol zieht man ersteres aus und erhält es beim Verdunsten der Lösung in farblosen Würfeln, die sich gewöhnlich sternförmig gruppiren. Aus seiner Lösung in Wasser fällt Salzsäure ölförmiges Selenäthylchlorür, und schweflige Säure scheidet Selenäthyl und Selenäthylchlorür ab. Die Zusammensetzung aller angeführten Verbindungen des Selenäthyls wurde nicht durch die Analyse festgestellt, sondern nur in Folge der Reactionen und nach der Analogie mit Aethyltelluriet als wahrscheinlich angenommen. *A. S.*

Aethylselenwasserstoff, Aethylselenhydrat, Selenmercaptan. — Von Siemens[1]) entdeckt. Formel: $HSe + C_4H_5Se = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\} Se_2$.

Man gewinnt es durch Destillation von Kaliumselenhydrat mit ätherschwefelsaurem Kali in concentrirter wässeriger Lösung bei möglichst abgehaltener Luft:



$$\underbrace{KSe . HSe}_{\text{Kaliumselenhydrat}} + \underbrace{C_4H_5O . KO . 2SO_3}_{\text{Aetherschwefels. Kali}} = 2KO . 2SO_3 + \underbrace{HSe . C_4H_5Se}_{\text{Aethylselenhydrat}}.$$

Es entweicht hierbei anfangs Selenwasserstoff, später destillirt zugleich mit Wasser eine ölartige, gelbliche Flüssigkeit über, die man mechanisch von dem Wasser trennt, mit Chlorcalcium entwässert und der fractionirten Destillation unterwirft. Dieselbe enthält neben Selenmer-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 360. Journ. f. prakt. Chem. Bd. XL, S. 508.

captan noch Selenäthyl, von dem es sich nur schwierig befreien lässt, obgleich es bei höherer Temperatur als letzteres siedet.

Das Selenmercaptan ist eine farblose, dünne Flüssigkeit von widrigem, an Kakodyl erinnerndem Geruch. Es ist unlöslich in Wasser, worin es untersinkt; in Alkohol löst es sich auf. Es siedet bei einer unter 100°C. liegenden Temperatur. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme unter Verbreitung reichlicher Dämpfe von Selen und seleniger Säure.

An der Luft nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich in Aethylbiseleniet. Es vereinigt sich mit Quecksilberoxyd wie das Aethylsulfhydrat, zu einer gelben, leicht schmelzbaren Masse, die in kochendem Alkohol gelöst, beim Erkalten wieder amorph abgeschieden wird. In alkoholischer Lösung fällt das Aethylselenhydrat Quecksilberchlorid gelb; vielleicht entsteht hierbei dieselbe Verbindung oder eine Doppelverbindung. Leitet man es dampfförmig über glühendes Kupfer, so wird es unter Bildung von krystallinischem Selenkupfer völlig zersetzt.

In seiner Constitution entspricht diese Verbindung offenbar dem Mercaptan. *A. S.*

Aethylstibyl s. Aethyl u. Antimon.

Aethylsulfhydrat, Mercaptan (Zeise), Aethylsulfhydrür; Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyl, Aethylsulfid-Schwefelwasserstoff, *Sulfhydrate d'éthyle*. Entdeckt (1833) von Zeise[1]). Formel: $\text{HS} . \text{C}_4\text{H}_5\text{S} = \left.\begin{matrix}\text{C}_4\text{H}_5\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\text{S}_2$.

Dasselbe entsteht in sehr vielen Fällen durch doppelte Zersetzung von Aethylverbindungen mit Schwefelwasserstoff-Schwefelmetallen, namentlich mit denen der Alkalimetalle. Es tritt ferner bei der trockenen Destillation von äthersulfokohlensauren Salzen auf.

Wir führen folgende Vorschriften zur Darstellung der Verbindung an.

Man sättigt Kalilauge von 1,28 specif. Gewicht vollständig mit Schwefelwasserstoffgas, fügt ein gleiches Volumen einer Lösung von ätherschwefelsaurem Kalk von dem nämlichen specif. Gewicht zu und destillirt das Gemenge bei gelinder Wärme aus einer mit gut abgekühlter Vorlage versehenen Retorte (Liebig).

Noch einfacher ist das von Wöhler angegebene Verfahren. Man vermischt Alkohol und concentrirte Schwefelsäure in dem zur Darstellung von Aetherschwefelsäure anzuwendenden Verhältniss, sättigt mit Kali, giesst die Lösung des ätherschwefelsauren Kalis von dem niederfallenden schwefelsauren Kali ab, vermischt sie mit überschüssiger Kalilauge und leitet Schwefelwasserstoffgas hinein. Man hat endlich noch zu destilliren und durch Zusatz von Wasser aus dem Destillat das Aethylsulfhydrat zu fällen.

Nach Regnault sättigt man alkoholische Kalilösung mit Schwe-

---

[1]) Literatur: Zeise, Pogg. Annal. Bd. XXXI, S. 369; Journ. f. prakt. Chem. Bd. I, S. 257, 345, 396 u 470; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XI, S. 1. — Liebig, Annal. d. Pharm. Bd. XI, S. 10 u. Bd. XXIII, S. 34. — Debus, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 18. — Regnault, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXXI, p. 390. — Löwig u. Weidmann, Pogg. Annal. Bd. XLIX, S. 323.

felwasserstoff und leitet hierauf Chloräthyl dampfförmig ein, worauf man destillirt. Das hierdurch gewonnene rohe Mercaptan bedarf noch einer weiteren Reinigung. Durch Schütteln mit Wasser befreit man es von Alkohol, trocknet es durch geschmolzenes Chlorcalcium und destillirt es. Das Destillat enthält freien Schwefelwasserstoff, den man durch Schütteln mit feingepulvertem Quecksilbermercaptid — welches damit Schwefelquecksilber und Mercaptan giebt — wegnimmt, worauf man es abermals rectificirt.

Gewöhnlich enthält das soweit gereinigte Mercaptan noch einen indifferenten Körper beigemengt, den man dadurch entfernt, dass man aus dem Aethylsulfhydrat die Quecksilberverbindung darstellt, diese durch Krystallisation reinigt und, nachdem sie getrocknet, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Man pulvert dieselbe fein, und leitet bei etwa 50° C. trockenes Schwefelwasserstoffgas ein, wobei schwarzes Schwefelquecksilber hinterbleibt, während das Aethylsulfhydrat sich verflüchtigt. Durch Schütteln mit Quecksilbermercaptid wird es zuletzt von Schwefelwasserstoff befreit.

Es ist eine wasserhelle, neutrale, leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringend lauchartigem Geruch und Geschmack; ihr specif. Gewicht ist 0,835 bei 21° C. Es siedet bei 36,2° C. (Liebig), die Dampfdichte beträgt 2,188 (Regnault), 2,11 (Bunsen), entsprechend einer Condensation auf 4 Volumina. Es erstarrt noch nicht bei — 22° C., aber ein Tropfen an einem Glasstabe gesteht in gelindem Luftstrom, durch die beim Verdunsten erzeugte Kälte, zu einer butterartigen, blättrigen Masse, welche leicht wieder schmilzt und verdampft.

In Wasser ist es wenig löslich, ertheilt ihm jedoch seinen Geruch und Geschmack; in Alkohol und in Aether ist es leicht löslich. Es selbst löst Schwefel und Phosphor langsam, aber in nicht unbedeutender Menge, sowie auch Jod unter braunrother Färbung. Durch Schütteln mit Wasser tritt Entfärbung unter Bildung von Jodwasserstoffsäure und Zweifach-Schwefeläthyl ein. Kalium und Natrium entwickeln daraus Wasserstoff und bilden Aethylsulfidsalze.

Es lässt sich leicht entzünden und brennt mit blauer Flamme. Durch Salpetersäure wird es anfangs blutroth gefärbt, indem eine Verbindung von Mercaptan mit Stickstoffoxyd sich bildet. Beim Erwärmen findet eine heftige Einwirkung statt; es entwickeln sich salpetrige Dämpfe und es setzt sich ein ölartiger Körper (schwefligsaures Schwefeläthyl) ab, welcher bei fortgesetztem Kochen allmälig unter Bildung von Aethyldithionsäure verschwindet. Es wird hierbei nur sehr wenig Schwefelsäure gebildet (Löwig und Weidmann).

Das Aethylsulfhydrat fällt in alkoholischer Lösung viele Metallsalze, indem es Wasserstoff gegen Metall austauscht; essigsaures Bleioxyd wird gelb, essigsaures Kupferoxyd weiss, Quecksilberlösung weiss, Goldlösung gleichfalls weiss gefällt. Auch mit Metalloxyden bildet es unter Abscheidung von Wasser dieselben Verbindungen. Besonders leicht geschieht dies mit Quecksilberoxyd (daher der Name Mercaptan von *Mercurio aptum*) und Goldoxyd, die unter heftiger Wärmeentwickelung sich zu Aethylsulfidquecksilber oder -gold vereinigen. *(H. K.) A. S.*

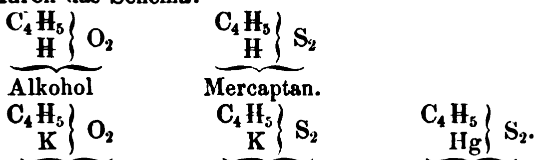
Aethylsulfid s. Aethylsulfuret.

Aethylsulfidsalze[1]). Man erhält dieselben aus dem Aethylsulfhydrat durch Behandlung mit Metallen (wobei Wasserstoff entweicht), oder mit Metalloxyden, oder endlich mit Metallsalzen. Die löslichen Aethylsulfidsalze geben, mit anderen Metalllösungen zusammengebracht, die unlöslichen Aethylsulfidsalze in Form von Niederschlägen.

In Betreff der Constitution dieser Verbindungen sind verschiedene Ansichten aufgestellt worden. Zeise, welcher die Verbindungen zuerst darstellte, betrachtete sie als aus Metall und einem zusammengesetzten Radical $C_4H_5S_2$ zusammengesetzt, welches er Mercaptum nannte, weil es durch grosse Affinität zu Quecksilber ausgezeichnet sei (*corpus Mercurio aptum*). Die Verbindungen erhielten den Namen Mercaptide. Andere Chemiker betrachten dieselben als Sulfosalze, worin der elektropositive Bestandtheil ein Schwefelmetall, der elektronegative dagegen Schwefeläthyl ist.

Die Analogie zwischen Alkohol und Aethylsulfhydrat verlangt, dass man für beide Stoffe eine ähnliche Constitution annimmt.

Nach Gerhardt lässt sich die Constitution dieser Verbindungen ausdrücken durch das Schema:



Kalium-Alkoholat Kalium-Mercaptid Quecksilber-Mercaptid

Bei der Behandlung der Mercaptide mit Schwefelwasserstoff bildet sich in der Regel Schwefelmetall und Aethylsulfhydrat.

Aethylsulfid-Blei, $PbS . C_4H_5S = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\Pb\end{matrix}\right\} S_2$, wird beim Vermischen von Aethylsulfhydrat und essigsaurem Bleioxyd in alkoholischer Lösung als gelber krystallinischer Niederschlag erhalten, der bei gelindem Erhitzen schmilzt und schwarz wird. Durch Kalilauge wird es nicht verändert. In überschüssigem essigsauren Bleioxyd löst es sich auf, und aus der Lösung schiessen citrongelbe Nadeln an, wahrscheinlich ein Doppelsalz.

Salpetersaures Bleioxyd wird durch Aethylsulfhydrat nicht gefällt.

Aethylsulfid-Gold: $AuS . C_4H_5S = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\Au\end{matrix}\right\} S_2$. Auf Zusatz von Aethylsulfhydrat zu trockenem Goldchlorid findet eine Verbindung unter heftiger Wärmeentwickelung statt, wobei ein Theil zersetzt wird und Salzsäure entweicht. Vermischt man beide Stoffe aber in verdünnten alkoholischen Lösungen (1 Thl. Aethylsulfhydrat in 70 Thln. Alkohol und 1 Thl. Goldchlorid in 20 Thln. Alkohol gelöst), ohne einen Ueberschuss der Goldlösung zuzusetzen, so erhält man eine weisse, breiartige Masse, welche zuerst mit kaltem, hierauf mit heissem Alkohol ausgewaschen wird, und deren Zusammensetzung obiger Formel entspricht. 2 Aeq. Chlor des Goldchlorids wirken hierbei auf einen Theil des Mercaptans zersetzend ein, vielleicht verwandeln sie dasselbe in Zweifach-Schwefeläthyl unter Bildung von Salzsäure. Bei Anwendung überschüssigen Goldchlorids wird der Niederschlag chlorhaltig.

---

[1]) Literatur siehe Aethylsulfhydrat.

Das Aethylsulfid-Gold ist in Wasser und Alkohol unlöslich, geruchlos und unveränderlich beim Erwärmen bis 190° C. Beim stärkeren Erhitzen hinterbleibt fast reines Gold und es destillirt eine gelbliche wie Mercaptan riechende Flüssigkeit von 1,00 specif. Gewicht über. Es ist zweifelhaft, ob das Destillat aus Zweifach-Schwefeläthyl besteht. Kali, Salzsäure und Schwefelsäure sind ohne Wirkung auf das Goldsalz, Salpetersäure zersetzt es unter heftiger Gasentwickelung.

Dasselbe Goldsalz wird auch beim Zusammenbringen einer alkoholischen Lösung von Aethylsulfhydrat mit Goldoxyd erhalten, aber die hierbei stattfindende heftige Erhitzung kann Entzündung oder Schwärzung der weissen Verbindung bewirken.

Aethylsulfid-Kalium: $KS \,.\, C_4H_5S = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ K \end{matrix}\right\} S_2$. Man trägt in Aethylsulfhydrat Kalium ein, welches sich unter Erhitzung und heftiger Entwickelung von Wasserstoffgas löst; beim Verdunsten des überschüssigen Aethylsulfhydrats hinterbleibt die Kaliumverbindung als weisse, körnige Masse. Sie erträgt eine Temperatur weit über 100° C. ohne Zersetzung; in stärkerer Hitze schmilzt sie, schwärzt sich und hinterlässt unter Entwickelung von Dämpfen, Schwefelkalium und Kohle. In Wasser sowie in Alkohol, doch weniger in letzterem, ist sie löslich; die Lösungen reagiren alkalisch und fällen Bleisalze gelb. Die alkoholische Lösung kann ohne Zersetzung gekocht werden; beim Stehen an der Luft setzen sich kleine Krystalle ab, welche Bleisalze weiss, Silbersalze ziegelroth fällen. In wässeriger Lösung zersetzt sie sich beim Kochen leichter und giebt hierauf mit Bleisalzen einen weissen, mit Quecksilberchlorid einen ziegelrothen Niederschlag.

Aethylsulfhydrat giebt, mit Kalihydrat versetzt, diese Verbindung nicht; auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Aethylsulfhydrat wieder unverändert ab.

Aethylsulfid-Kupfer, $CuS \,.\, C_4H_5S = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ Cu \end{matrix}\right\} S_2$, fällt beim Vermischen von Aethylsulfid-Kalium und schwefelsaurem Kupferoxyd als weisses, schwach gelblich gefärbtes Pulver nieder. Bei Ueberschuss von Kupferlösung ist der Niederschlag gelb. Essigsaures Kupferoxyd giebt mit Aethylsulfhydrat in alkoholischer Lösung einen weissen schleimigen Niederschlag. Fein geriebenes Kupferoxyd schwillt beim Hinstellen mit reinem Aethylsulfhydrat zu einem farblosen Schlamm auf, der zu einer gelbweissen Masse austrocknet; dieselbe verträgt eine ziemlich hohe Temperatur, verbrennt im Kerzenlicht mit blaugrüner Flamme, und giebt mit Salzsäure eine farblose Lösung. Auch in Alkohol ist sie wenig löslich; von Kali wird sie nicht verändert.

Aethylsulfid-Natrium, $NaS \,.\, C_4H_5S = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ Na \end{matrix}\right\} S_2$, bildet sich wie die Kaliumverbindung, der sie im Aussehen gleicht; auch sie löst sich in Wasser mit stark alkalischer Reaction.

Aethylsulfid-Platin, $PtS \,.\, C_4H_5S = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ Pt \end{matrix}\right\} S_2$, entsteht beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Aethylsulfhydrat und Platinchlorid, wobei erstere im Ueberschuss bleiben muss. Es ist ein gelbes lockeres Pulver, das beinahe Glühhitze aushält, ehe es sich schwärzt. Die hierbei überdestillirende Flüssigkeit unterscheidet sich

von der aus dem Goldsalz erhaltenen durch den Geruch und grössere Flüchtigkeit. Der Rückstand besteht aus Schwefelplatin.

Aethylsulfid-Quecksilber: $HgS.C_4H_5S = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\Hg\end{matrix}\right\} S_2$. Quecksilberoxyd in ein mit Eis umgebenes Mercaptan enthaltendes Gefäss in kleinen Portionen eingetragen, verwandelt sich unter heftiger Wärmeentwickelung in eine weisse krystallinische Salzmasse, welche durch Erwärmen von dem überschüssigen Mercaptan und dem gebildeten Wasser befreit, und hierauf durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt wird. In Wasser und kaltem Alkohol ist das Salz unlöslich, von kochendem 80procentigen Alkohol bedarf es 12 bis 15 Theile zur Lösung, und krystallisirt daraus in weissen, durchscheinenden, seideglänzenden Blättern, die nach dem Trocknen starken Silberglanz besitzen. Es ist luft- und lichtbeständig, schmilzt bei 86° C. zu einer schweren ölartigen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer farblosen, fettig anzufühlenden Masse erstarrt. Es ist auch im geschmolzenen Zustande fast geruchlos, zeigt aber beim Reiben einen widrigen, von dem des Mercaptans jedoch verschiedenen Geschmack. Bei 125° C. zersetzt sich die geschmolzene Verbindung unter Entwickelung eines die Augen heftig angreifenden Dampfes, und entwickelt bei 130° C. ein schweres, schwefelhaltiges Oel, während im Rückstande Schwefelquecksilber, nebst metallischem Quecksilber bleibt. — Wässerige Kalilauge greift es nicht an; wässeriges Schwefelkalium scheidet aber Schwefelquecksilber ab, während die Lösung ausser Kaliummercaptid auch Quecksilbermercaptid, wahrscheinlich zu einem Doppelsalz verbunden, enthält. Beim Kochen und Abdampfen erhält man einen weissen Niederschlag, mit Bleisalzen eine gelbe, mit Schwefelkalium eine graue unlösliche Verbindung. Schwefelwasserstoff zerlegt es sowohl auf trockenem als auf nassem Wege in Aethylsulfhydrat und Schwefelquecksilber. Von verdünnter Salzsäure wird es beim Kochen langsam gelöst, und beim Erkalten scheiden sich wieder sehr glänzende Krystalle ab. Starke Salpetersäure löst es unter heftiger Entwickelung von salpetrigen Dämpfen zu einer rothbraunen, nach dem Erhitzen farblosen Flüssigkeit, aus welcher Wasser ein farbloses Oel fällt. Metallisches Blei schlägt aus dem geschmolzenen Salz das Quecksilber nieder, wobei Schwefeläthyl und Schwefelblei nebst Bleiamalgam entstehen.

Durch Vermischen der alkoholischen Lösung von Aethylsulfhydrat mit Sublimat erhält man einen voluminösen Niederschlag, der nach einiger Zeit sich in Krystallblättchen verwandelt. Dies ist eine Verbindung von Aethylsulfid-Quecksilber und Quecksilberchlorid, $HgS.C_4H_5S + HgCl$. Dieselbe ist nur sehr wenig löslich in Wasser und Aether; kochender Alkohol löst etwas davon auf und scheidet beim Erkalten glänzende Krystallblättchen ab (Debus).

Aethylsulfid-Silber, $AgS.C_4H_5S$, entsteht sehr langsam durch Einwirkung einer alkoholischen Mercaptanlösung auf Chlorsilber. Vermischt man Mercaptan mit salpetersaurem Silberoxyd, beide in wässeriger Lösung, so entsteht ein schneeweisser Niederschlag, der jedoch Salpetersäure zu enthalten scheint. *(H. K.) A. S.*

Aethylsulfid-Wasserstoff s. Aethylsulfhydrat.

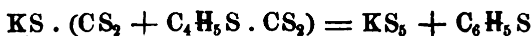
Aethylsulfokohlensäure, Aethylkohlensulfidsäure, Schwefeläthyl-Schwefelkohlenstoffsäure. Die der Aether-

kohlensäure entsprechende Sulfosäure, in welcher aller Sauerstoff der ersten Verbindung durch Schwefel vertreten ist, würde im freien Zustande die Zusammensetzung $HS\,.\,CS_2 + C_4H_5S\,.\,CS_2$ haben, oder $\left.\begin{matrix}C_4H_5\,.\,C_2S_4\\ H\end{matrix}\right\}S_2$; oder $= \left.\begin{matrix}C_4H_5S\\ HS\end{matrix}\right\}2\,CS_2$. Die Säure im freien Zustande ist nicht bekannt, nur ihre Kaliumverbindung ist bis jetzt dargestellt. Das Kohlensulfid-Aethyl ($C_4H_5S\,.\,CS_2$) (erste Aufl. Bd. IV, S. 533) lässt sich, wenn man das Aequivalent verdoppelt, als Aethylkohlensulfid-Aethyl bezeichnen, $= C_4H_5S\,.\,CS_2 + C_4H_5S\,.\,CS_2$, oder nach der Gerhardt'schen Schreibweise als $\left.\begin{matrix}C_4H_5S\,.\,C_2S_4\\ C_4H_5\end{matrix}\right\}S_2$.

Das Aethylsulfokohlensaure Kaliumsulfuret $= KS\,.\,CS_2 + C_4H_5S\,.\,CS_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_5S\\ KS\end{matrix}\right\}2\,CS_2$, bildet sich beim Uebergiessen von Aethylsulfid-Kalium mit Kohlensulfid; die Verbindung beider erfolgt unter Wärmeentwickelung. Das Salz ist weiss, es ist in Wasser und Alkohol löslich; seine Lösung fällt die Bleisalze, die Quecksilber- und Silbersalze gelb, die Kupfersalze roth; die Niederschläge zersetzen sich bald unter Bildung schwarzer Metallsulfide.

Das äthylsulfokohlensaure Schwefelkalium zersetzt sich beim Erhitzen leicht, schon bei 100° C. zerfällt es, indem sich hierbei Fünffach-Schwefelkalium und ein Oel bildet:

$$KS\,.\,(CS_2 + C_4H_5S\,.\,CS_2) = KS_5 + C_6H_5S$$



Aethylsulfokohlensaures Kalium (Allylsulfuret ?).

Dieses Oel hat die Zusammensetzung des Schwefelallyls, und so weit es untersucht ist, stimmt es in seinen Eigenschaften mit demselben nahe überein; ob beide identisch sind, muss eine genauere Prüfung entscheiden. *Fe.*

Aethylsulfurete[1]). Das Aethyl bildet in mehreren Verhältnissen Verbindungen mit Schwefel. Man kennt bis jetzt folgende: Aethylsulfuret (Aethylsulfid), Aethylbisulfuret und Aethyltrisulfuret, sämmtlich ölartige Flüssigkeiten von durchdringendem Knoblauchgeruch.

Aethylsulfuret.

Einfach-Schwefeläthyl, Schwefelwasserstoffäther, Aethylsulfid, *Éther hydrosulfurique.* Von Döbereiner entdeckt.

Formel: C_4H_5S oder $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\ C_4H_5\end{matrix}\right\}S_2$.

Es entsteht im Allgemeinen durch doppelte Zersetzung von Einfach-Schwefelkalium mit Aethylverbindungen, so mit ätherschwefelsaurem Kali, Chloräthyl, und auch beim Auflösen von Schwefeleisen in einer Mischung von concentrirter Salzsäure und Alkohol (Döbereiner).

Nach Regnault verfährt man zur Darstellung desselben in folgender Weise:

---

[1]) Literatur: Döbereiner, Schweigger Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. LXI, S. 377. — Regnault, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXXI, p. 387; auch Annal. d. Pharm. Bd. XXXIV, S. 24. — Riche, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLIII, p. 297; auch Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 353.

Eine alkoholische Lösung von Kalihydrat wird in zwei gleiche Theile getheilt, die eine völlig mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, und hierauf die andere Hälfte damit vermischt. Die Flüssigkeit bringt man in eine tubulirte Retorte, leitet Aethylchlorür dampfförmig ein bis zur Sättigung, und erwärmt hierauf allmälig unter fortwährendem Zuleiten von Aethylchlorür. Aus dem Destillat, welches neben Schwefeläthyl Weingeist enthält, wird ersteres durch Zusatz von Wasser gefällt, durch Schütteln mit Wasser gereinigt, durch Zusammenstellen mit Chlorcalcium entwässert und durch Rectification für sich erhalten.

Es ist eine farblose Flüssigkeit von 0,825 specif. Gewicht bei 20°C.; es siedet bei 78° C., und seine Dampfdichte beträgt 3,00 (Regnault), wonach die Formel C_4H_5S zwei Volumen Dampf entspricht.

Es riecht durchdringend knoblauchartig, doch nicht so unangenehm als Mercaptan. In Wasser ist es beinahe unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme. Durch Kochen mit Kalilauge wird es nicht zersetzt, beim Destilliren über Kalihydrat bildet sich Schwefelkalium, und Alkohol nebst unzersetztem Schwefeläthyl destilliren über. Essigsaures Bleioxyd giebt damit einen gelben Niederschlag, durch Quecksilberoxyd wird es nicht verändert.

Von Salpetersäure wird es leicht oxydirt und zum Theil in Aethyldithionsäure verwandelt (Löwig).

Verwandlungen des Aethylsulfurets durch Chlor[1]). Beim Eingiessen in Chlorgas entzündet sich dasselbe; leitet man jedoch trockenes Chlorgas in einen Kolben, welcher Schwefeläthyl enthält, vermeidet jede Erwärmung und hält das directe Sonnenlicht ab, so verschwindet das Chlorgas rasch unter reichlicher Entwickelung von Salzsäuregas; zuletzt kann man selbst das Chlorgas durch die Flüssigkeit leiten. Bei Anwendung von etwa 15 Grm. ist die Einwirkung des Chlors im Tageslichte in etwa 4 Stunden beendet.

Zur Trennung der verschiedenen hierbei entstandenen Producte benutzt man die fractionirte Destillation. Man erhitzt zuerst auf 70° bis 80° C., leitet einen Strom von Kohlensäure ein, bis Chlor und Salzsäure ausgetrieben ist, und destillirt mit eingesenktem Thermometer. Die Flüssigkeit beginnt bei 150°C. zu sieden, der grösste Theil geht zwischen 163° und 173° C. über, worauf der Siedepunkt bis 230° C. steigt, doch findet hierbei eine theilweise Zersetzung statt, indem Salzsäure auftritt und ein kohliger Rückstand hinterbleibt.

Riche hat folgendes Product hierbei für sich erhalten:

Bichloräthylsulfür, oder richtiger wohl Acetylsulfobichlorid, $C_4 \left.\begin{matrix} H_3 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} S$ oder $C_4H_3 \left.\begin{matrix} Cl_2 \\ S \end{matrix}\right\}$. Durch abermalige Rectification des zwischen 163° und 173° C. Uebergegangenen erhält man eine zwischen 167° und 172°C. siedende, hellgelbe Flüssigkeit von 1,547 specif. Gewicht bei 12° C. Sie riecht stark und unangenehm. Alkoholische Lösungen von Kalihydrat und Einfach-Schwefelkalium greifen sie an und bilden damit dickflüssige Producte.

Wenn man statt das Gefäss mit Schwefeläthyl abzukühlen, das-

---

[1]) Die Angabe von Pierre (Journ. de Pharm. T. XIII, p. 157), dass Schwefeläthyl durch Chlor in Chloräthyl verwandelt werde, ist offenbar unrichtig

selbe bei gewöhnlicher Temperatur in zerstreutem Lichte mit Chlor behandelt, so erhält man eine anfangs schwärzliche, zuletzt dunkelgelbe Flüssigkeit, welche man, wie oben angegeben, behandelt, und woraus man durch fractionirte Destillation zwei bestimmte Verbindungen isoliren kann.

Trichloräthylsulfür, oder Monochloracetylsulfobichlorid, $C_4 \left.\begin{matrix} H_2 \\ Cl_3 \end{matrix}\right\} S$ oder $C_4 \left.\begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} Cl_2 \\ S \end{matrix}\right.$.

Durch Rectification des bei 185° bis 200° C. übergehenden Antheils erhält man die Hauptmasse zwischen 189° bis 192° C. Es ist ein ziemlich stark gelb gefärbtes Oel.

Tetrachloräthylsulfür, oder vielmehr Bichloracetylsulfobichlorid: $C_4 \left.\begin{matrix} H \\ Cl_4 \end{matrix}\right\} S$ oder $C_4 \left.\begin{matrix} H \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} Cl_2 \\ S \end{matrix}\right.$. Dieses schon früher von Regnault erhaltene Product geht bei der Destillation zwischen 217° und 222° C. über. In reichlicher Menge erhält man es, wenn man lange Zeit Chlorgas in grossem Ueberschuss zu Schwefeläthyl leitet und zuletzt dabei auf 60° bis 80° C. erhitzt.

Es ist eine gelbe Flüssigkeit von unerträglich stinkendem Geruch, 1,673 specif. Gewicht bei 24° C., die, nach Regnault, bei etwa 160° C. unter Zersetzung siedet.

Hiermit ist die Einwirkung des Chlorgases in zerstreutem Lichte beendigt, aber im Sonnenlichte findet eine weitere Einwirkung statt, wobei Anderthalbfach-Chlorkohlenstoff und eine Flüssigkeit erhalten werden, die bei etwa 200° C. ohne Zersetzung siedet und wahrscheinlich sogenanntes Perchloräthylsulfür, $C_4 Cl_5 S$, ist; doch wurde ihre Zusammensetzung nicht durch die Analyse ermittelt. Der niedere Siedepunkt macht es wahrscheinlich, dass diese Verbindung, wie die entsprechende Methylverbindung, eine Condensation auf 4 Vol. nach obiger Formel zeigen wird.

Verbindungen des Aethylsulfurets.

Das Aethylsulfuret lässt sich als Bestandtheil in dem Aethylsulfhydrat und den Mercaptiden annehmen.

Es vereinigt sich ferner mit einigen Chlormetallen zu krystallinischen Verbindungen, welche Loir [1]) untersucht hat.

Aethylsulfuret-Quecksilberchlorid, $C_4H_5S . HgCl$. Beim Schütteln von wässerigem Quecksilberchlorid mit Aethylsulfuret, oder einer Lösung desselben, scheiden sich feine Krystallnadeln aus. Die Verbindung lässt sich aus siedendem Weingeist umkrystallisiren und aus der Lösung in Aether oder Holzgeist in deutlichen Krystallen darstellen. Es sind monoklinometrische Prismen von 77° 12′ und 103° 40′, mit einer zu den Prismen unter 73° 10′ geneigten Endfläche. Es riecht sehr unangenehm, wird an der Luft unter Verlust von Schwefeläthyl undurchsichtig, ist specifisch schwerer als Wasser, schmilzt bei 90° C. zu einer farblosen beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit, und zersetzt sich bei stärkerer Hitze unter Ausstossung übelriechender Dämpfe.

Aethylsulfuret-Platinchlorid, $2 C_4H_5S . PtCl_2$, wird

---

[1]) Annal. d. chim. et de phys. [3.] T. XXXIX, p. 441. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 369. Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIX, S. 496.

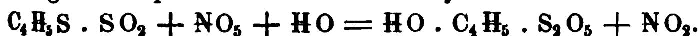
ähnlich wie die vorhergehende Verbindung erhalten, der sie in den Eigenschaften gleicht; sie schmilzt bei 108° C.

In den folgenden Verbindungen lässt sich gleichfalls Schwefeläthyl als Bestandtheil annehmen.

Schwefligsaures Schwefeläthyl, schwefeläthylschweflige Säure. Von Löwig und Weidmann[1]) entdeckt. Formel: $C_4H_5S \cdot SO_2$.

Es entsteht bei der unvollständigen Oxydation des Mercaptans mit Salpetersäure. Man erwärmt überschüssiges Mercaptan mit Salpetersäure von 1,23 specif. Gewicht, wobei eine ziemlich heftige Einwirkung stattfindet. Das Mercaptan färbt sich durch Absorption von Stickstoffoxyd blutroth, und unter Entwickelung von salpetrigen Dämpfen scheidet sich beim Erwärmen das schwefligsaure Schwefeläthyl in gelben öligen Tropfen ab. Man verdünnt die Flüssigkeit mit Wasser, trennt das Oel von der wässerigen Flüssigkeit, erwärmt es längere Zeit auf 60° bis 70° C., um überschüssiges Mercaptan zu entfernen, destillirt es mit Wasser und trocknet es über Chlorcalcium.

Es ist ein wasserhelles Oel, von 1,24 specif. Gewicht (H. Kopp) von lange anhaltendem, widrig zwiebelartigem Geruch. Es lässt sich mit Wasser unzersetzt destilliren, beim Erhitzen für sich kocht es bei 130° bis 140° C., scheint aber dabei eine Zersetzung zu erleiden. Es hinterbleibt nämlich ein kohliger Rückstand und das stechend riechende Destillat fängt schon bei 55° C. zu sieden an, und der Siedepunkt steigt fortwährend. Angezündet brennt es mit blauer Flamme. Durch warme concentrirte Schwefelsäure wird es geschwärzt (Kopp). Bei der Behandlung mit Salpetersäure wird es in Aethyldithionsäure verwandelt:



$$C_4H_5S \cdot SO_2 + NO_5 + HO = HO \cdot C_4H_5 \cdot S_2O_5 + NO_2.$$

Bei der Digestion mit Kalilauge zerfällt es in Zweifach-Schwefeläthyl und Alkohol, welche bei der Destillation sich verflüchtigen, und in eine Säure von noch problematischer Zusammensetzung; Löwig und Weidmann nennen sie: Zweifach-Schwefeläthyl-Schwefelsäure.

Sie ist nicht für sich bekannt, sondern nur verbunden mit Kali, für welche Verbindung Löwig und Weidmann die Formel $2KO \cdot C_4H_5S_2 \cdot 2SO_3 + HO$ aufstellen, womit jedoch die Analyse nicht genau übereinstimmt.

Zur Gewinnung des Kalisalzes aus der alkalischen Lösung sättigt man dieselbe mit Kohlensäure, verdampft im Wasserbade zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. Beim Verdunsten des Alkohols im Wasserbad hinterbleibt eine syrupartige Masse mit einzelnen Krystallen vermengt, welche beim stärkeren Erhitzen Wasser verliert und beim Erkalten sich in feine Blätter und Nadeln verwandelt. Das bei 140° C. getrocknete Salz ist weiss und nach obiger Formel zusammengesetzt. In höherer Temperatur entweichen stinkende schwefelhaltige Producte und der Rückstand verkohlt.

Die wässerige Lösung des Salzes giebt mit Quecksilberchlorid einen weissen, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen schwarzen Niederschlag. Blei-, Silber- und Kupfersalze werden durch sie nicht gefällt.

---

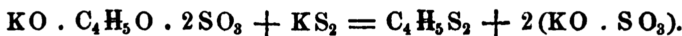
[1]) Pogg. Annal. Bd. XLIX, S. 323.

Aethylbisulfuret.

Zweifach-Schwefeläthyl, Thialöl (Zeise). Von Zeise[1]) entdeckt, von Morin genauer untersucht. Formel: $C_4H_5S_2$.

Es bildet sich bei der Einwirkung von ätherschwefelsaurem Kali auf Zweifach-Schwefelkalium in concentrirter, wässeriger Lösung (Zeise). Hält die Kalilösung zugleich Dreifach-Schwefelkalium, so bildet sich auch etwas Aethyltrisulfuret, während jedoch die grösste Menge des Dreifach-Schwefelkaliums auch Aethylbisulfuret liefert, indem sich zugleich Schwefel abscheidet:

$$KO . C_4H_5O . 2SO_3 + KS_2 = C_4H_5S_2 + 2(KO . SO_3).$$



Aetherschwefels. Kali

Zur Darstellung desselben destillirt man in einer tubulirten Retorte ein Gemenge von 2 Thln. ätherschwefelsaurem Kali, 1 Thl. Zweifach-Schwefelkalium (oder auch gewöhnliche Schwefelleber) und 5 Thln. Wasser, und giesst, wenn der Rückstand anfängt dick zu werden, neues Wasser hinzu, was man wiederholt, so lange noch Oeltropfen übergehen. Das Destillat wird mit Wasser geschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und mit eingesenktem Thermometer rectificirt, wobei man zuerst das zwischen 150° und 160° C. Uebergehende für sich auffängt, durch dessen Rectification ein bei 151° C. siedendes Product gewonnen wird.

Löwig erhielt dasselbe durch Destillation von oxalsaurem Aethyloxyd mit Zweifach-Schwefelkalium, sowie durch Zersetzung von schwefligsaurem Schwefeläthyl mit Kali (s. d. S. 319). Auch aus Schwefeläthyl glaubt Löwig es durch Behandlung mit alkoholischer Kalilösung erhalten zu haben. Zeise bemerkte das Auftreten desselben bei der trockenen Destillation von äthersulfokohlensaurem Kali.

Das Aethylbisulfuret ist eine farblose, ölartige, in Alkohol und Aether lösliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von widrigem knoblauchartigen Geruch und scharfem, hintennach süsslichem Geschmack. Es besitzt ein dem Wasser nahezu gleiches specifisches Gewicht, und siedet bei 151° C. ohne Zersetzung; das specifische Gewicht seines Dampfes beträgt 4,27 (Cahours), wonach obiger Formel 2 Vol. Dampf entsprechen.

Angezündet verbrennt es leicht mit blauer Flamme. An der Luft verändert es sich nicht, Chlor zersetzt es leicht, besonders im Sonnenlichte.

Mit Brom bildet es eine in Wasser lösliche Verbindung, welche bei der Destillation Bromwasserstoffsäure und eine gewürzhaft riechende Flüssigkeit liefert.

Rauchende Salpetersäure verwandelt es beim Erhitzen in Aethyldithionsäure, während zugleich etwas Schwefelsäure entsteht. Concentrirte Schwefelsäure löst es nicht in der Kälte; in der Wärme findet Zersetzung unter Entwickelung von schwefliger Säure statt. Mit Queck-

[1]) Zeise, Pogg. Annal. Bd. XXXI, S. 371. — Morin, Bibliothèque univ. 1839. Novemb. 150; Pogg. Annal. Bd. XLVIII, S. 483. — Löwig, Pogg. Annal. Bd. XXXVII, S. 550. — Cahours, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XVIII, p. 268; Annal. d. Chem. u Pharm. Bd. LXI, S. 98.

silberoxyd bildet es langsam eine gelbe Masse; in weingeistiger Lösung fällt es Quecksilberchlorid weiss, essigsaures Bleioxyd gelblich weiss.

Aethyltrisulfuret, $C_4H_5S_3$.

Es wurde von Cahours bei der Destillation einer Mischung von ätherschwefelsaurem Kali und Fünffach-Schwefelkalium mit Zweifach-Schwefeläthyl gemengt erhalten. Bei der Rectification geht dieses zuerst über und zuletzt das Dreifach-Schwefeläthyl als eine gelbliche schwere Flüssigkeit. Gegen Chlor und Salpetersäure verhält es sich wie das Bisulfuret.

Aus einer Mischung von Oxaläther und Fünffach-Schwefelkalium in Weingeist fällt durch Zusatz von Wasser eine weisse, schmelzbare, süss schmeckende, schwefelhaltige Substanz nieder, die in Weingeist löslich ist, vielleicht Fünffach-Schwefeläthyl, $C_4H_5S_5$. *(H. K.) A. S.*

Aethyltannaspidsäure, nach Luck ein bei Einwirkung von Alkohol auf Tannaspidsäure entstehendes Product, nach ihm eine Verbindung von Aethyloxyd und Tannaspidsäure (s. d. Art.).

Aethyltelluriet, Telluräthyl, Tellurwasserstoffäther, *Tellurure d'éthyle, Éther tellurhydrique.* Entdeckt von Wöhler[1]) (1840).

Formel: C_4H_5Te.

Das Telluräthyl entsteht bei der Einwirkung von Tellurkalium auf ätherschwefelsaures Kali, $KTe + KO.C_4H_5O.2SO_3 = 2(KO.SO_3) + C_4H_5Te$.

Wöhler giebt zur Darstellung desselben folgende Vorschrift:

Man bereitet zuerst Tellurkalium durch Rothglühen von 1 Thl. Tellurpulver mit der Kohle von 10 Thln. Weinstein in einer mit einem langen, rechtwinkelig gebogenen Glasrohr versehenen Porzellanretorte, und unterhält die Hitze so lange sich noch Kohlenoxyd entwickelt. Um beim Erkalten die Luft abzuhalten, senkt man das Glasrohr hierauf in einen mit trockener Kohlensäure gefüllten Kolben. Nach dem Erkalten giesst man die Lösung des ätherschwefelsauren Kalis in luftfreiem Wasser (3 bis 4 Thle. dieses Salzes auf 1 Thl. des angewendeten Tellurs) in die Retorte, die man sogleich wieder verschliesst und längere Zeit auf 40° bis 50° C. erwärmt. Die hierbei sich bildende purpurrothe Lösung giesst man mit dem ungelösten Theil in einen mit Kohlensäure gefüllten Kolben, füllt die Retorte rasch mit Kohlensäure und spült sie mit dem Rest von der Lösung des ätherschwefelsauren Kali aus, welchen man zurückbehalten hat. Man erhitzt nun die vereinigten Lösungen in dem Kolben zum Kochen und leitet die Dämpfe durch einen Kühlapparat, wobei neben dem Wasser das Telluräthyl sich in schweren Tropfen verdichtet. Bei fortgesetztem Kochen geht später auch Zweifach-Telluräthyl über. Man trennt endlich die schwere ölartige Flüssigkeit von dem darüber schwimmenden Wasser.

Das Telluräthyl ist eine tief gelbrothe, schwere Flüssigkeit, welche schon unter 100° C. siedet und gelbe Dämpfe entwickelt. Es besitzt

[1]) Literatur: Wöhler, Annal. d. Chem. u. Pharm, Bd. XXXV, S. 111 und ebendas. Bd. LXXXIV, S. 69; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVII, S. 347. — Mallet, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIX, S. 223; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIV, S. 135.

einen heftigen, lange haftenden, widrigen Geruch, ähnlich dem des Tellurwasserstoffs. Es ist in Wasser nur wenig löslich. Das Telluräthyl ist leicht entzündlich und verbrennt mit heller, weisser hellblau gesäumter Flamme, und verbreitet dabei tellurige Säure in dicken Nebeln. An der Luft überzieht es sich anfangs mit einer weissen Haut und verwandelt sich zuletzt in eine erdige Masse. Namentlich leicht oxydirt es sich im Sonnenlichte, so dass es selbst an der Luft zu rauchen beginnt, ohne sich jedoch zu entzünden, selbst nicht in reinem Sauerstoffgas.

Das Telluräthyl hat die Eigenschaften eines Radicals, insofern es sich mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod, Schwefel und anderen Elementen vereinigt. Das Oxyd besitzt, wie ein Metalloxyd, basische Eigenschaften und bildet wahre Salze. Man erhält diese Verbindungen, indem man zuerst das Telluräthyl durch Behandlung mit Salpetersäure oxydirt und durch doppelte Zersetzung das salpetersaure Telluräthyloxyd in die übrigen Verbindungen überführt. Sie sind grösstentheils von Wöhler, theilweise auch von Mallet untersucht worden.

Telluräthylbromür, $(C_4H_5Te)Br$, ist ein blassgelbes, geruchloses, in Wasser untersinkendes Oel, von anscheinend sehr hohem Siedepunkt. Man erhält es durch Zusatz von Bromwasserstoffsäure zur Lösung des salpetersauren Telluräthyloxyds, oder auch aus Bromwasserstoffsäure und Telluroxychlorür.

Telluräthylchlorür, $(C_4H_5Te)Cl$, fällt auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zur Lösung des Telluräthyls in Salpetersäure als farbloses schweres Oel nieder. Es hat einen unangenehmen Geruch und destillirt unverändert bei hoher Temperatur. Durch Auflösen desselben in Ammoniak oder Kali wird es unter Verlust der Hälfte des Chlors in Telluräthyloxychlorür verwandelt. Durch Silberoxyd lässt sich demselben alles Chlor entziehen, und man erhält das dem Chlorür entsprechende Oxyd (Mallet).

Telluräthyljodür, $(C_4H_5Te)I$. Es entsteht auf Zusatz von Jodwasserstoffsäure zu Telluräthylchlorür, Telluräthyloxychlorür, Telluräthyloxybromür oder zu salpetersaurem Telluräthyloxyd. Es ist ein orangegelbes Pulver, das unter Wasser bei 50° C. zu einer schweren, gelbrothen Flüssigkeit schmilzt; beim Erkalten erstarrt es wieder zu einer rothgelben, krystallinischen grossblätterigen nach einer Richtung leicht theilbaren Masse.

In heissem Alkohol ist es mit gelbrother Farbe löslich, und krystallisirt beim Erkalten in langen dünnen, orangegelben Prismen. Auch in Wasser ist es etwas löslich. Wendet man bei der Darstellung der Verbindung braun gewordene Jodwasserstoffsäure an, so erhält man einen blutrothen Niederschlag, der nach dem Schmelzen schwarzroth erscheint.

Telluräthyloxybromür, $(C_4H_5Te)O + (C_4H_5Te)Br$, wird durch Auflösen von Telluräthylbromür in Ammoniak in Lösung, und durch Verdunsten derselben in Krystallen erhalten, welche mit denen des Telluräthyloxychlorürs in Krystallform und anderen Eigenschaften übereinstimmen. In der Mutterlauge bleibt Bromammonium gelöst.

Telluräthyloxychlorür, $(C_4H_5Te)O + (C_4H_5Te)Cl$. Man löst Telluräthylchlorür in Ammoniak auf, wobei sich Wärme entwickelt, doch unterstützt man die völlige Auflösung noch durch Erwärmen von

aussen und verdunstet zur Krystallisation. Das Oxychlorür krystallisirt beim Verdunsten zuerst heraus, in der Mutterlauge bleibt Salmiak.

Mallet erhielt dieselbe Verbindung beim Kochen von Telluräthyloxyd mit Salmiak, wobei Ammoniak entweicht.

Es bildet farblose, glänzende, sechsseitige Prismen mit vielen Flächen an den Enden; kaltes Wasser benetzt es nur schwer, und löst wenig davon auf; in warmem Weingeist löst es sich leicht und scheidet sich beim Erkalten in schönen Krystallen ab. In ammoniakhaltigem Wasser ist es leicht löslich. Es schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung und heftigem Kochen, entwickelt stinkendes Gas, rothgelbe Tropfen von Telluräthyl und hinterlässt metallisches Tellur. — Aus der Lösung desselben wird durch Salzsäure Telluräthylchlorür gefällt. Schwefelsäure scheidet Telluräthylchlorür ab, und die Lösung enthält schwefelsaures Telluräthyloxyd. — Schweflige Säure fällt aus der Lösung ein Gemenge von Telluräthylchlorür und Telluräthyl als schwere, dunkelgelbe Flüssigkeit. — Fluorwasserstoffsäure fällt in gleicher Weise Telluräthylchlorür, während eine fluorhaltige Verbindung gelöst bleibt, aus welcher Salzsäure, Telluräthylchlorür fällt. — Cyanwasserstoffsäure wirkt nicht verändernd ein.

Telluräthyloxyd. Durch Behandlung des Telluräthylchlorürs mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser erhält man unter Wärmeentwickelung Chlorsilber und eine Lösung von Telluräthyloxyd, welche beim Verdunsten das Oxyd als farblose krystallinische Masse hinterlässt. Die wässerige Lösung reagirt (auf Curcuma) alkalisch, giebt mit Platinchlorid einen gelben, mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag. Salzsäure fällt aus der Lösung Telluräthylchlorür. Mit Flusssäure giebt es eine krystallinische, in Wasser lösliche Verbindung. Dasselbe Oxyd scheint auch durch unmittelbare Oxydation des Telluräthyls gebildet zu werden, namentlich beim Stehen der alkoholischen Lösung desselben an der Luft (Mallet).

Durch Zersetzung des Telluräthyloxychlorürs mit Silberoxyd erhält man Chlorsilber und eine Lösung von Telluräthyloxyd, die sich nicht filtriren lässt. Bei der Fällung des schwefelsauren Telluräthyloxyds mit Barythydrat in concentrirten Lösungen scheidet sich schwefelsaurer Baryt ab, und die von überschüssigem Baryt durch Kohlensäure befreite Lösung riecht beim Abdampfen stets nach Telluräthyl und entwickelt, wenn sie syrupdick geworden ist, unter Aufschäumen ein Gas (Kohlensäure). Es bilden sich hierauf in derselben allmälig Krystalle; die Lösung derselben reagirt stark alkalisch, giebt mit Salpetersäure Krystalle, mit Salzsäure aber flüssiges Telluräthylchlorür. In concentrirter Kalilauge ist es unlöslich (Wöhler).

Es scheint hiernach, dass das Telluräthyloxyd nur unter gewissen Umständen und schwierig krystallisirt, sich leicht zersetzt und mit Kohlensäure ein lösliches Salz bildet, welches beim Abdampfen die Kohlensäure bei gewisser Concentration verliert.

Oxalsaures Telluräthyloxyd, $(C_4H_5Te)O.HO + (C_4H_5Te)O.C_2O_3$, wird durch Digeriren von Telluräthyloxychlorür mit Wasser und überschüssigem oxalsauren Silberoxyd erhalten. Aus der filtrirten Lösung krystallisirt das Salz in Gruppen von kurzen klaren Prismen. Es ist in Wasser schwer löslich; die Lösung reagirt sauer. Beim Erhitzen schmilzt es, kocht unter Entwickelung von Telluräthyl und bildet ein krystallinisches Sublimat, während metallisches Tellur hinterbleibt.

Salpetersaures Telluräthyloxyd. Zur Darstellung dieses Salzes, welches zur Bereitung des Chlorürs und der übrigen Verbindungen dient, löst man Telluräthyl in einem langhalsigen Kolben in mässig starker Salpetersäure, was bei gelindem Erwärmen unter starker Wärmeentwickelung in wenigen Augenblicken stattfindet, indem Stickstoffoxydgas entweicht. Bei unzureichender Säure erhält man eine gelbe Lösung (welche etwas unverändertes Telluräthyl enthält), durch Zusatz weniger Tropfen Salpetersäure wird sie farblos. Ist Zweifach-Telluräthyl beigemengt, so widersteht dieses länger der Einwirkung. Beim Eindampfen der Lösung im Wasserbade hinterbleibt das salpetersaure Telluräthyloxyd als eine farblose krystallinische Masse, die beim Erhitzen für sich wie Schiesspulver abbrennt. In Wasser ist sie leicht löslich. Salzsäure trübt diese Lösung zuerst milchig, worauf Oeltropfen von Telluräthylchlorür sich abscheiden.

Schwefelsaures Telluräthyloxyd, $(C_4H_5Te)O . HO . (C_4H_5Te)O . SO_3$. Es wird dargestellt durch Zersetzung des Telluräthyloxychlorürs mit schwefelsaurem Silberoxyd in wässeriger Lösung, wobei man vom niederfallenden Chlorsilber abfiltrirt und eindampft. Es bildet Gruppen von kleinen, kurzen, farblosen Prismen. Es reagirt sauer. In Wasser ist es leicht löslich; schweflige Säure scheidet aus der Lösung ölförmiges Telluräthyl.

Dasselbe Salz lässt sich auch durch Behandlung von Telluräthyl mit Bleihyperoxyd und verdünnter Schwefelsäure darstellen.

Telluräthyloxyjodür, $(C_4H_5Te)O + (C_4H_5Te)I$, wird nach dem Auflösen von Telluräthyljodür in Ammoniak bei freiwilliger Verdunstung in Krystallen erhalten. Es bildet blassgelbe durchsichtige Prismen, die mit den entsprechenden Brom- und Chlorverbindungen isomorph sind, in der Luft, wenn sie Säuredämpfe enthält, werden sie orangegelb. In Wasser sind sie nur wenig löslich, sehr leicht in Ammoniak.

Aus der wässerigen Lösung wird durch Salzsäure ein Gemenge von Telluräthylchlorür und Telluräthyljodür als rothgelbe schwere Flüssigkeit gefällt. Schwefelsäure fällt Telluräthyljodür; aus dem Filtrat fällt Salzsäure farbloses Telluräthylchlorür.

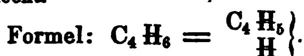
Telluräthylsulfür. Schwefelwasserstoff fällt aus der Lösung des salpetersauren Telluräthyloxyds einen orangegelben Niederschlag, der beim Erhitzen zu schwarzen Tropfen schmilzt. Dies ist wahrscheinlich die Schwefelverbindung des Telluräthyls.

Aethylbitelluriet (Zweifach-Telluräthyl) wurde bei der Destillation eines Gemenges von Tellurkalium, ätherschwefelsaurem Kali und Wasser, welches mit Tellurwasserstoff erst gesättigt wurde, erhalten, statt des erwarteten Tellurmercaptans. Zu Anfang der Destillation erhält man Einfach-Telluräthyl, später aber eine intensiv rothe, schwere Flüssigkeit von höchst unangenehmem Geruch, deren Tellurgehalt von Mallet nahe der Formel $C_4H_5Te_2$ entsprechend gefunden wurde. Man kann dieselbe als die Tellurverbindung des Radicals Telluräthyl, als Telluräthyltelluriet betrachten. *A. S.*

Aethylunterschwefelsäure syn. Aethyldithionsäure.

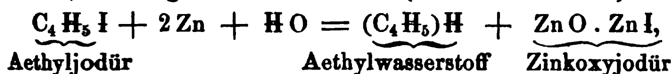
Aethylurethan syn. Carbaminsaures Aethyloxyd.

Aethylwasserstoff, *Hydrure d'éthyle*, von **Frankland**[1]) entdeckt.



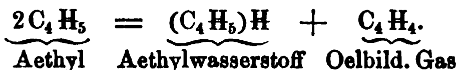
Formel: $C_4H_6 = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\}$.

Der Aethylwasserstoff entsteht bei der Zersetzung des Jodäthyls durch Zink, bei Gegenwart von Wasser (oder auch Alkohol):



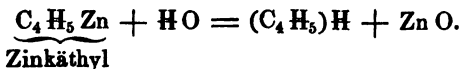
$$\underbrace{C_4H_5I}_{\text{Aethyljodür}} + 2\,Zn + HO = \underbrace{(C_4H_5)H}_{\text{Aethylwasserstoff}} + \underbrace{ZnO\,.\,ZnI}_{\text{Zinkoxyjodür}},$$

sowie auch bei Abwesenheit von Wasser, indem hierbei ein Theil des freiwerdenden Aethyls in Aethylwasserstoff und ölbildendes Gas zerfällt. Dieselbe Zersetzung tritt ein, wenn Jodäthyl durch die Einwirkung des directen Sonnenlichts bei Gegenwart von Quecksilber sich zerlegt. In den letzteren Fällen erhält man daher den Aethylwasserstoff mit Aethyl und ölbildendem Gas gemengt:



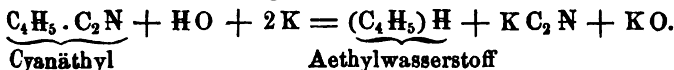
$$\underbrace{2\,C_4H_5}_{\text{Aethyl}} = \underbrace{(C_4H_5)H}_{\text{Aethylwasserstoff}} + \underbrace{C_4H_4}_{\text{Oelbild. Gas}}.$$

In reinem Zustande erhält man das Gas ferner beim Zusammenkommen von Zinkäthyl und Wasser:



$$\underbrace{C_4H_5Zn}_{\text{Zinkäthyl}} + HO = (C_4H_5)H + ZnO.$$

Dasselbe Gas bildet sich, wenn wasserhaltiges Cyanäthyl mit metallischem Kalium zusammengebracht wird:



$$\underbrace{C_4H_5\,.\,C_2N}_{\text{Cyanäthyl}} + HO + 2\,K = \underbrace{(C_4H_5)H}_{\text{Aethylwasserstoff}} + KC_2N + KO.$$

Um es darzustellen, erhitzt man Jodäthyl, Wasser und Zink in einer hermetisch verschlossenen oder zugeschmolzenen Röhre auf 150° C. Man bringt gleiche Volumina Jodäthyl und Wasser mit fein granulirtem Zink in eine starke Glasröhre, die man, wie bei der Darstellung des Aethyls (s. d. Art.) beschrieben ist, luftleer pumpt und mit dem Löthrohr zuschmilzt. Die Einwirkung findet beim Erhitzen auf 150° C. (im Oelbade) weit rascher statt, als bei dem trockenen Jodäthyl; die Flüssigkeit verdickt sich und gesteht bald zu einer amorphen, weissen Masse von basischem Jodzink. Nach Verlauf von zwei Stunden lässt man die Röhre erkalten und öffnet sie unter Wasser, wobei das Aethylwasserstoffgas mit bedeutender Heftigkeit ausströmt. Das Gas besitzt anfangs einen schwachen ätherartigen Geruch, der aber nach Behandlung mit Alkohol und Schwefelsäure völlig verschwindet.

Der Aethylwasserstoff ist ein farbloses und geruchloses Gas, welches sich weder durch Erkalten auf — 18° C., noch auch durch einen Druck von 20 Atmosphären bei 3° C. flüssig machen lässt. Es ist in Wasser fast unlöslich; Alkohol löst bei 9° C. 1,22 Vol. desselben. Sein specif. Gewicht wurde 1,075 gefunden. Es verbrennt mit schwach bläulicher, nicht leuchtender Flamme.

Das Aethylwasserstoffgas ist mit dem Methylgas isomer; es be-

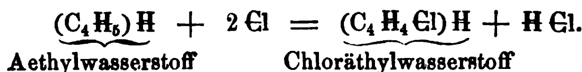
---

[1]) Literatur: **Frankland**, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXI, S. 203. **Frankland** und **Kolbe**, ebendas. Bd. LXV, S. 269. **Kolbe**, ebendas. Bd. LXIX, S. 279.

sitzt ein gleiches specif. Gewicht wie dieses, und stimmt überhaupt in den meisten Eigenschaften so nahe damit überein, dass beide Gase anfangs mit einander verwechselt wurden. Beide werden weder von rauchender Schwefelsäure, noch von Antimonsuperchlorid absorbirt und zeigen gegen Wasser und Alkohol ähnliche Löslichkeitsverhältnisse.

Vermischt man 1 Vol. Aethylwasserstoffgas mit 2 Vol. Chlor im Dunkeln und setzt hierauf die Mischung dem Lichte aus, so erfolgt eine bedeutende Volumverminderung, indem das zurückbleibende Gas nicht mehr als $^2/_3$ des ursprünglichen Volums einnimmt. Es besteht nur aus Chlorwasserstoffgas. Zugleich scheidet sich eine in Wasser unlösliche ölartige Flüssigkeit auf den Wänden der Röhre ab, welche nach der Formel $C_4H_4Cl_2$ zusammengesetzt sein muss. Es ist nicht bestimmt, ob dieses Oel mit dem einfach gechlorten Aethylchlorür $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\Cl\end{matrix}\right\}Cl$, oder mit dem Oel des ölbildenden Gases übereinstimmt.

Methylgas und Chlorgas wirken zwar auch auf einander ein, aber ohne dass eine Volumveränderung stattfindet. Wird Aethylwasserstoffgas dagegen, mit seinem gleichen Volum Chlorgas gemischt, dem zerstreuten Lichte ausgesetzt, so entsteht ohne Volumveränderung Chlorwasserstoff und ein anderes chlorhaltiges Gas, C_4H_5Cl, welches dem Aethylchlorür isomer ist, aber wohl am richtigsten als Chloräthylwasserstoff betrachtet wird:



$$\underbrace{(C_4H_5)H}_{\text{Aethylwasserstoff}} + 2\,Cl = \underbrace{(C_4H_4Cl)H}_{\text{Chloräthylwasserstoff}} + H\,Cl.$$

Dieses Gas verdichtet sich selbst bei — 18° C. noch nicht; es wird von Alkohol nur in geringer Menge aufgenommen, wodurch es von dem isomeren Aethylchlorür (C_4H_5Cl) ganz verschieden ist. Wasser absorbirt dagegen 2 Volumina des Gases, also doppelt so viel als von Aethylchlorür. Beide Körper gleichen sich übrigens im Geruch, und sie verbrennen mit smaragdgrüner Flamme. Ueberschüssiges Chlorgas verwandelt das Gas im Sonnenlicht in einen festen krystallinischen Körper, ohne Zweifel Anderthalbfach-Chlorkohlenstoff, C_4Cl_6. *A. S.*

Aetzammoniak s. Ammoniak.

Aetzbarkeit nennt man die Fähigkeit oder Eigenschaft gewisser Substanzen, das Gewebe organischer Materien zu zerstören oder zu verändern. Früher glaubte man, dass das Feuer in Körpern verdichtet werden könne, und schrieb diesem Umstande z. B. das Aetzendwerden des Kalksteins beim Brennen zu, bis Black zeigte, dass die Aetzkraft allein von der Entfernung der Kohlensäure abhängig ist. Man bedient sich des Ausdrucks Aetzkalk, Aetzkali, Aetzbaryt im Gegensatz zu kohlensaurem Kalk, kohlensaurem Kali (mildem Kali), kohlensaurem Baryt. *Fe.*

Aetzbaryt, Aetzkali, Aetzkalk u. s. w. siehe die Basen: Baryt, Kali, Kalk u. s. w.

Aetzen s. Aetzflüssigkeiten.

Aetzsublimat s. Quecksilberchlorid.

Aetzflüssigkeiten. Um in Kupfer, Stahl, Kalkstein, Perlen-

mutter und dergl. vertiefte Zeichnungen hervorzubringen, die, wie auf Kupfer- und Stahlplatten, häufig zum Druck verwandt werden sollen, oder wie auf Perlenmutter und ähnlichen nur als Verzierungen dienen, wendet man verschiedene Flüssigkeiten, meist Säuren an, mit denen man die zu ätzenden Flächen bedeckt, nachdem diejenigen Stellen, welche unangegriffen bleiben sollen, mit Aetzgrund (s. d.) bedeckt worden sind. Die Natur der anzuwendenden Aetzmittel bestimmt sich zum Theil durch die Natur der zu ätzenden Flächen. Als allgemeine Regel ist nur anzugeben, dass die zu ätzenden Stellen vollkommen rein und frei von Fett und solchen Stoffen sein müssen, die das Benetzen und Einwirken der Aetzflüssigkeiten verhindern.

Für Kupfer wendet man bis jetzt meist Salpetersäure von 32° B. (1,28 specif. Gew.) an. Man verdünnt diese gewöhnlich mit circa $^1/_3$ Wasser, was jedoch je nach der Lufttemperatur und der Art der Zeichnung abgeändert werden muss, indem die Säure bei höherer Temperatur, und wenn viele Striche dicht bei einander liegen, heftiger einwirkt. Die Säure wird etwa einen halben Zoll hoch auf die mit dem Wachsrande umgebene Platte gegossen und durch vorsichtiges Hinundherfahren mit einem Pinsel die Anhäufung von Gasblasen und von basischem Salz an einzelnen Stellen zu verhindern gesucht. In etwa einer Viertelstunde pflegen die feinsten Tinten tief genug geätzt zu sein. Man spült die Platte mit reinem Wasser ab, lässt sie bei raschem Luftwechsel trocknen, deckt die zartesten genügend geätzten Stellen mit Deckfirniss, und wiederholt die Operation für die übrigen, indem man in der Regel immer stärkere Säure benutzt. Je nach der Art der Zeichnung kann dies jedoch zuletzt leicht schlechte Resultate mit sich führen. Wenn nämlich bei Anwendung starker Säure eine lebhafte Gasentwickelung stattfindet und die Striche bereits eine gewisse Tiefe erlangt haben, so veranlasst die theilweise Ausfüllung der Striche durch Gasblasen leicht ein Unterfressen der Striche, d. h. die Säure löst unter der Kupferoberfläche einen breiteren Strich auf, vertieft dagegen die Striche nur wenig, indem die gebildeten Gasblasen auf dem Boden der Striche anhaften und den Zutritt der Säure hindern, vermöge ihrer kugelförmigen Gestalt aber die an den senkrechten Wänden der vertieften Striche stehende Säure nicht verdrängen und die Wirkung des Aetzwassers an dieser Stelle nicht hemmen. Die Ränder der Striche werden dadurch hohl gelegt und können den Druck in der Presse nicht mehr vertragen. Die Entwickelung der Menge von Stickoxydgas ist für das Athmen lästig und schädlich für alle metallenen Geräthschaften, die sich im Zimmer befinden. Weit nachtheiliger als die Blasenbildung ist jedoch noch die Steigerung der Heftigkeit, mit der die Säure einwirkt, je länger die Operation dauert, was theils der allmäligen Erwärmung durch die bei der Oxydation entwickelte Wärme zuzuschreiben ist, aber noch mehr von der Sättigung der Flüssigkeit mit salpetriger Säure abhängt. Letzterem hat man durch Zusatz kleiner Mengen von ätherischen Oelen, Kreosot u. s. w., Aufstreuen von Schnupftaback und dergl. entgegengewirkt, am besten bedient man sich concentrirter Lösungen von Harnstoff.

Schon lange hat man, um den genannten Uebelständen zu begegnen, zur Vollendung der Aetzung eine Flüssigkeit von folgender Zusammensetzung vorgeschlagen: 4 Loth krystallisirter Grünspan, 4 Loth Salmiak, 4 Loth Kochsalz und 1 Loth Alaun werden gepulvert mit

8 Loth starkem Essig übergossen, 16 Loth Wasser zugesetzt, zum Kochen erhitzt, nach dem Erkalten filtrirt. Erst in neuerer Zeit haben Schwarz und Böhme[1]) eine Aetzflüssigkeit für Kupfer empfohlen, die dasselbe löst, ohne Gas zu entwickeln, daher auch keine Neigung zum Unterfressen zeigt und sehr tief zu ätzen gestattet, so dass man damit Platten herstellen kann, die bei vorsichtiger Behandlung sich auf der Buchdruckerpresse drucken lassen, wo also nur die Striche erhaben stehen bleiben, der Grund aber weggeätzt worden ist.

Ihre Vorschrift lautet: 10 Theile rauchende Salzsäure (von 40 Proc. trockenem Säuregehalt) werden mit 70 Thln. Wasser verdünnt, eine siedende Lösung von 2 Thln. chlorsaurem Kali in 20 Thln. Wasser zugesetzt und dies Gemisch je nach Bedürfniss, besonders beim Aetzen der feinen Tinten mit 100 bis 200 Thln. Wasser verdünnt. Der Chlorgeruch, selbst wenn die Lösung viel weniger verdünnt wurde, was meistens zweckmässig erscheinen wird, ist sehr gering und nicht lästig.

Viele Künstler scheinen sich nur schwer mit dieser Aetzflüssigkeit zu befreunden, was vorzüglich darin seinen Grund hat, dass dieselben gewohnt sind, bei der Aetzung mit Salpetersäure einen Schluss auf das Fortschreiten der Operation aus der Grösse und Häufigkeit der Gasblasen zu ziehen, ein Maassstab, der bei Schwarz und Böhme's Flüssigkeit allerdings fehlt. Bei genügender Uebung wird man jedoch gewiss seltener hiermit Platten verätzen, als mit Salpetersäure.

Auch die galvanische Batterie hat man in neuerer Zeit häufig benutzt, um Kupferplatten zu ätzen, wie im Art. Galvanoplastik (s. erste Aufl. Bd. III, S. 323) beschrieben.

Für Stahl hat man sehr verschiedene Aetzflüssigkeiten vorgeschlagen, stark verdünnte Salpetersäure, Holzessig mit Salpetersäure versetzt, salpetersaures Quecksilberoxyd, Quecksilberchlorid, Zinnchlorid, salpetersaures Wismuthoxyd, Silberoxyd, Kupferoxyd u. s. w. Bei Anwendung dieser Lösungen wird die Entwickelung von Gasblasen vermieden, aber das sich niederschlagende Kupfer wirkt sehr nachtheilig. Turrell[1]) empfiehlt 4 Maass Holzessig, 1 Maass starken Weingeist, 1 Maass starke Salpetersäure; diese Mischung setzt kein Eisenoxyd in die Striche ab und ätzt in einer Minute schwache, in 10 bis 15 Minuten die stärksten Töne. Man spült mit verdünntem Weingeist die Platten ab. Deleschamps[2]) hat unter dem Namen Glyphogène ein Gemisch empfohlen, welches nach Elsner[3]) durch 1 Thl. salpetersaures Silberoxyd, 8 Thle. Salpetersäure von 1,22 specif. Gewicht, 30 Thle. Weingeist von 80° Tr. und 60 Thle. Wasser ersetzt wird.

Um auf polirtem Stahl, Säbel- oder Messerklingen z. B. durch matte Stellen Verzierungen zu erzeugen, pflegt man dieselben durch Abreiben mit Wiener Kalk und Weingeist sorgfältig von Fett zu befreien, sodann die blank zu erhaltenden Stellen mit einer Lösung von Asphalt oder Aetzgrund in Terpentinöl zu überziehen und nach dem Trocknen desselben den Gegenstand so lange über eine Schale, in der man eben Kochsalz mit concentrirter Schwefelsäure übergossen hat, zu

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI, S. 61. — [2]) Dingler's polyt. Journ. Bd. LII, S. 819. — [3]) Ebend. Bd. LVI, S. 85 u. Bd. LXIV, S. 893. — Ebend. Bd. LXVII, S. 448.

halten oder hin- und herzuführen, bis die Politur verschwunden ist. Noch gewöhnlicher ist zu diesem Zweck das Bestreichen mit verdünnter Lösung von Antimonbutter.

Schwarz und Böhme empfehlen, 2 Thle. Jod und 5 Thle. Jodkalium in 40 Thln. Wasser zu lösen und mit dieser für sehr feine Aetzungen noch zu verdünnenden Flüssigkeit zu ätzen.

Zink lässt sich mit verdünnter Schwefelsäure oder mit der Jodlösung recht leicht ätzen. Leider ist aber das Zink selten rein und es wird dann an einzelnen Stellen mehr als an anderen angegriffen. Man hat verdünnte Phosphorsäure als besonders geeignet zum Aetzen in Zink empfohlen; es ist aber nicht einzusehen, worin der Vorzug bestehen soll.

Glas-Aetzungen macht man mit Flusssäure, welche man entweder in Gasform oder in wässeriger Lösung anwendet. Ersteres ist vorzuziehen, wenn es sich wie bei der Aetzung der Theilungen auf Röhren und dergl. darum handelt, die Striche recht matt erscheinen zu lassen, wodurch sie besser sichtbar werden, und auch das Einreiben von Zinnober oder ähnlichen feinen Pulvern, die sie noch sichtbarer machen, besser gestatten als mit flüssiger Säure geätzte Striche. Aber sie fallen rauher und nicht so gleichmässig aus. Man überzieht die ganze Röhre mit Wachs, reisst mit einer Nadel, welche keine zu scharfe Spitze hat (eine sogenannte feine Stopfnadel eignet sich sehr gut dazu), die Striche ein, schlitzt ein etwa zölliges Bleirohr von geeigneter Länge auf, biegt es auseinander und an den Enden in die Höhe, so dass es einen halbcylindrischen Trog bildet, füllt diesen halb mit gepulvertem Flussspath und rührt diesen mit soviel englicher Schwefelsäure an, dass ein dünner Brei entsteht. Man stellt das Bleirohr so auf, dass man es durch eine Spirituslampe, welche man darunter hin- und herführt, etwas erwärmen kann. 3 bis 4 Zoll höher hängt man das zu ätzende Glasrohr, welches man durch Korke verschlossen hat, parallel auf und darüber ein Dach von starkem Papier, welches bis zu dem Bleirohr herabreicht und die sich entwickelnden Dämpfe nach dem Glasrohr zu steigen zwingt. Der ganze Apparat muss unter einem gut ziehenden Schornstein stehen. Hat man viele Röhren oder Platten zu ätzen, so kann man sie auch unter Beobachtung der nöthigen Zwischenräume in einem verschliessbaren Kästchen von Holz aufhängen, und durch ein Bleirohr die aus einer mit Flussspath und Schwefelsäure gefüllten und erwärmten Bleiretorte sich entwickelnden Dämpfe einleiten, oder in den Boden des Kastens eine die Mischung enthaltende Bleischale einhängen. Man wird aber weniger gleichmässige Aetzungen als auf die zuerst beschriebene Weise erhalten.

Die geätzten Striche erscheinen nicht matt, sondern glänzend, wenn man in Wasser gelöste Flusssäure einwirken lässt, aber die Aetzung ist in keinem Material feiner und gleichmässiger herzustellen; da hierzu eine Säure, in der etwas Gyps aufgelöst ist und die freie Schwefelsäure enthält, ebenso anwendbar ist, so braucht man dieselbe nicht in Dampfform zu entwickeln und von Wasser absorbiren zu lassen, sondern man rührt nur in einem Bleigefäss fein gepulverten Flussspath mit Schwefelsäure, die man mit ihrem $^1/_2$- bis 3fachen Gewicht Wasser verdünnt hat, zu einem dünnen Brei an, bedeckt das Gefäss mit einem gut schliessenden Deckel aus Blei, der nach oben einen hohen Rand hat, so dass man kaltes Wasser

darauf giessen kann, und stellt das Gefäss in heisses Wasser, damit sich die Mischung auf circa 50° C. erwärme, weil sonst die Zersetzung sehr unvollständig bleibt. Man rührt von Zeit zu Zeit um und erneuert das kalte Wasser auf dem Deckel, wenn es warm geworden. Nach einigen Stunden stellt man das Gefäss zur Seite und lässt den gebildeten Gyps gut absetzen, worauf man die klare Flüssigkeit leicht abgiessen kann. Unterdessen hat man die zu ätzende Glasplatte mit Aetzgrund überzogen, angeblackt, radirt und mit einem Wachsrand umgeben; man giesst nun $^1/_2$ Zoll hoch Flusssäure darauf und drückt einen Holzdeckel auf den Wachsrand, um die Verdampfung der Säure zu vermindern. Die feineren Töne deckt man und verfährt wie beim Aetzen auf Kupfer. Sollen die Platten gedruckt werden, so kann man sie entweder in Guttapercha abformen und darauf einen galvanoplastischen Niederschlag erzeugen, der als Druckplatte dient, oder man übergiesst eine starke abgehobelte Platte von Eisenguss mit einem feinen Gypsbrei und legt die Glasplatte darauf, indem man sie möglichst fest anreibt. So aufgekittet lässt sie sich unter der Kupferdruckerpresse gut und ohne Gefahr des Zerdrückens abdrucken. Man hat nur Sandkörner im Papier sehr zu fürchten. Mit dem Namen *Hyalographie* bezeichnen Böttger und Bromeis [1]) ein ähnliches von ihnen angewandtes Verfahren, dessen Details sie jedoch geheim halten.

Um matte Fensterscheiben und dergleichen herzustellen, kann man einen Brei von Flussspath mit Schwefelsäure, die vorher mit ihrem vierfachen Gewicht an Wasser verdünnt wurde, darauf giessen, und diesen an einem 30° bis 40° C. warmen Orte eintrocknen lassen; soll die Aetzung sehr fein sein, so verdünnt man den Brei bis zu der Consistenz einer Milch. Man darf weder weniger Wasser noch eine höhere Temperatur anwenden, weil sich sonst eine stark wolkige ungleichförmige Aetzung zeigt. Hat man vorher die Glasplatten mit Zeichnungen in in Terpentinöl gelöstem Asphalt oder Aetzgrund versehen, so bleiben diese glänzend zurück. Uebergiesst man die mit dem eingetrockneten flusssäurehaltigen Gemenge bedeckte Platte mit Wasser, so geht sowohl dieses wie der Aetzgrund leicht ab [2]). Wenn diese Aetzung für die feinen matten Glasplatten der Camera obscura empfohlen wird, so ist dies ein zu grosses Lob; denn ein so vollkommen gleichartiges Matt wie durch sorgfältiges Schleifen erreicht man damit nicht, und die Bilder erscheinen deshalb nicht ganz gleichförmig beleuchtet.

Das unmittelbare Aufstreichen von einem Brei aus Flussspath und Schwefelsäure auf die radirten Glasplatten giebt nur sehr rohe Aetzungen.

Steine, die wesentlich aus Quarz bestehen, Bergkrystall, Chalcedon u. s. w. werden auf ähnliche Art mit Flusssäure geätzt.

Kalksteine, Kalkschiefer und dergleichen ätzt man leicht durch verdünnte Salpetersäure oder Essig. Besonders häufige Anwendung findet ein oberflächliches Aetzen in der Lithographie. Nachdem die Zeichnung mit einer fetten Farbe auf die geschliffene Fläche des lithographischen Steines aufgetragen ist, und diese Stellen dadurch vor der Einwirkung der Säure geschützt sind, lässt man sehr verdünnte mit

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. XCII, S. 287; Bd. XCIII, S. 288; Bd. XCVI, S. 82. — [2]) Bairisches Kunst- u. Gewerbebl. 1856, S. 184. — Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLI, S. 288.

etwas Gummi versetzte Säure darüber fliessen. Die angeätzten Stellen des Steines werden dadurch um so geeigneter zum Anfeuchten, wodurch sie beim Einschwärzen der Zeichnung zum Druck frei von Farbe bleiben.

Perlenmutter lässt sich mit Salpetersäure recht gut ätzen. Wenn man sehr dünne Blätter von Perlenmutter herstellt, diese mit Aetzgrund überzieht und Striche einradirt, so frisst mit 2 Thln. Wasser verdünntes Scheidewasser noch stark an, und man kann nach dem Abwaschen mit einem Messer, den Strichen folgend, die vorgezeichneten und eingeätzten Formen ausschneiden. Auf diese Weise pflegt man die Perlenmutterblättchen, welche auf gefirnissten Blech- und Papiermaché-Gegenständen benutzt werden, herzustellen.

Knochen und Elfenbein lassen sich mit concentrirter Salzsäure, jedoch der Structur der Masse halber nur ziemlich roh ätzen. Sollen die Striche schwarz oder rothbraun erscheinen, so nimmt man saure Lösungen von Silber oder Gold. Nachdem die Striche genügend tief geätzt, setzt man die Gegenstände eine Stunde lang der Sonne aus und entfernt dann den Aetzgrund durch Terpentinöl.

In Bernstein kann man mit concentrirter Schwefelsäure ätzen.

V.

Aetzgrund. Wenn man auf Metallen oder anderen geeigneten Körpern durch stellenweise Einwirkung von passenden Aetzflüssigkeiten Zeichnungen hervorbringen will, müssen die Oberflächen mit einer unangreifbaren Decke, dem Aetzgrund, überzogen und dieser an den zu ätzenden Stellen weggenommen werden. Ein guter Aetzgrund darf weder spröde sein, weil sonst kleine Stückchen sich von der bedeckten Platte lösen, wo es nicht beabsichtigt war, dieselbe blosszulegen, besonders an Kreuzungsstellen von einradirten Linien, er darf aber auch nicht zähe sein, weil er sich sonst durch die Nadel verschiebt, ohne dass die zu ätzenden Striche vollkommen davon befreit werden, wodurch der Aetzflüssigkeit ein gleichmässiges Angreifen unmöglich wird.

Man hat sehr viele Vorschriften für die Herstellung eines guten Aetzgrundes. Zwei Arten, der gemeine oder harte Grund und der weiche Grund, finden beide häufige Anwendung.

Den harten Aetzgrund kann man bereiten, indem man 1 Loth weisses Wachs in einem irdenen Topfe schmilzt und so heiss werden lässt, dass es stark raucht, dann 1 Loth feingepulverten Mastix einrührt, zuletzt allmälig $^1/_2$ Loth feingepulverten Asphalt zusetzt und die Mischung so lange auf dem Feuer erhält, bis der Asphalt vollkommen geschmolzen ist. Man nimmt den Topf vom Feuer, lässt unter stetem Umrühren etwas abkühlen und giesst die noch dickflüssige Masse in lauwarmes Wasser, worin man sie sorgfältig knetet und zu Kugeln oder Stangen von etwa 1 Zoll Durchmesser formt. Andere schmelzen 2 Loth gepulverten Asphalt bei mässigem Feuer, setzen dann halb so viel Kolophonium zu und lassen zuletzt $1^1/_2$ Loth weisses Wachs darin zergehen.

Auch ein Gemenge aus 4 Thln. weissem Wachs, eben so viel Asphalt, einem Theil schwarzem und einem Theil Burgunder Pech wird empfohlen.

Man erwärmt die zu ätzende Platte, indem man sie an einer Ecke in einen Feilkloben spannt, um sie bequem halten zu können, über

einem offenen Holzkohlenfeuer oder, wenn dieselbe klein ist, über einer breiten Spiritusflamme soweit, dass der in ein Stück Taffet eingebundene Aetzgrund bei der Berührung flüssig wird, ohne zu rauchen, und verbreitet ihn durch Hin- und Herfahren auf der Platte möglichst gleichmässig. Sollten einzelne Stellen zu stark bedeckt sein, so wischt man sie mit einem kleinen Ballen von Baumwolle, die man in feinen Taffet eingebunden hat, sorgfältig ab. Man lässt die Platte etwas abkühlen, wendet die mit Aetzgrund überzogene Seite nach unten und überzieht sie mit einem gleichmässigen Anflug von Russ, man blackt sie an, indem man 5 bis 6 zu einem Bündel vereinigte angezündete Enden Wachsstock von gelbem Wachs, 3 bis 4 Zoll entfernt, darunter hin- und herführt. Will man dem Aetzgrund eine weisse Farbe statt der schwarzen ertheilen, so reibt man Bleiweiss mit Leimwasser und etwas Ochsengalle an und trägt dies mit einem Haarpinsel gleichmässig auf den letzteren auf.

Der Künstler überträgt oder decalkirt nun die Zeichnung auf den Aetzgrund und nimmt diesen an den Stellen, die geätzt werden sollen, mit der Radirnadel u. s. w. hinweg.

Darauf umgiebt man die Platte mit einem Rande, um etwa $^1/_2$ Zoll hoch Aetzflüssigkeit darauf giessen zu können. Den Rand bildet man aus einer Mischung von gleichen Theilen weissem Wachs und weissem Pech, die man zusammen schmilzt, mit dem zehnten Theil ihres Gesammtgewichtes an Schweineschmalz versetzt und in kaltes Wasser giesst.

Einen anderen Aetzgrund hat Callot angegeben, der bei gehöriger Behandlung dem Zweck ganz vortrefflich entspricht. Er erhitzt ganz klares reines Leinöl in einem irdenen Topf, bis es raucht, setzt dem Gewichte nach eben so viel ausgesuchte Mastixkörner zu und filtrirt nach dem Lösen die Mischung durch Leinwand. Mit diesem flüssigen Firniss überzieht man mittelst eines Pinsels die erwärmte Kupferplatte und erhitzt diese hierauf langsam immer stärker, bis der Firniss nicht mehr raucht. Die Abrauchung ist vollendet, wenn man den Aetzgrund mit einem hölzernen Griffel berühren kann, ohne dass sich etwas davon anhängt. Hierauf verfährt man, wie vorher beschrieben.

Der sogenannte weiche Aetzgrund wird nach der ersten Vorschrift bereitet und nur noch mit einer genügenden Menge Talg versetzt. Nachdem die Platte überzogen und angeblackt ist, legt man ein etwas befeuchtetes Stück dünnes Papier darauf, welches man über die Kanten der Platte umschlägt und auf der Rückseite mit Kleister oder Wachs festklebt. Nachdem das Papier getrocknet, zeichnet man mit einem harten Bleistift darauf, mit der Vorsicht, dass das Papier nirgends anders, sondern nur von den Strichen berührt werde. Es hängt sich dann unter diesen der Aetzgrund an das Papier an, und die Stellen des Kupfers, welche der Zeichnung entsprechen, werden beim Abheben des Papiers von Aetzgrund entblösst.

Als Deckfirniss für diejenigen Stellen einer Platte, die nur schwach geätzt werden dürfen, während andere einer längeren Einwirkung der Aetzflüssigkeit ausgesetzt werden sollen, bedient man sich einer Auflösung von hartem Aetzgrund oder auch nur von Asphalt in Terpentinöl und trägt diesen mittelst eines Pinsels auf.

Der Aquatinta-Aetzgrund kann ebenfalls auf zwei Weisen hergestellt werden. Die bessere ist, Mastix in rectificirtem Weingeist von

0,85 specif. Gewicht aufzulösen, die Lösung einige Tage, bis sie vollkommen klar geworden, ruhig stehen zu lassen, dann von dem Bodensatz hell abzugiessen. Von dieser Lösung giesst man so viel als möglich auf die horizontal gehaltene Kupferplatte, so dass sie ganz davon bedeckt wird, und lässt den Ueberschuss an einem Ende in ein untergehaltenes Gefäss ablaufen, stellt dann die Platte mit einer Kante auf untergelegtes Löschpapier, mit der anderen gegen die Wand, so dass der Firniss dieser zugewandt ist. In wenigen Minuten ist derselbe vollständig getrocknet. Betrachtet man den Ueberzug mit der Lupe, so erscheint er granulirt. An der unteren Kante pflegt die Firnissschicht etwas dicker, das Korn gröber zu sein, man verwendet sie daher zum Vordergrund, wo die stärksten Schatten des Bildes sich zu befinden pflegen.

Die Stellen der Platte, welche weiss bleiben sollen, werden nun mit einer Lösung von Mastix oder Asphalt in Terpentinöl, worin man etwas feinen Lampenruss vertheilt hat, mit dem Pinsel gedeckt, die Platte mit dem Wachsrand umgeben, die Aetzflüssigkeit aufgegossen und ihre Einwirkung so lange gestattet, bis die schwächste Tinte erzeugt ist. Die leichtesten Tinten werden dann mit demselben flüssigen Firniss gedeckt, wieder geätzt, und so fortgefahren, bis auf den zuletzt frei bleibenden Stellen die tiefsten Schatten durch das Aetzwasser eingefressen sind.

Auf diese Art ist es jedoch schwierig, den tieferen Schatten die nöthige scharfe Begränzung zu erhalten. Man verfährt daher auch folgendermaassen:

Nachdem der Aquatinta-Grund hergestellt, und die schwächeren Tinten geätzt sind, trägt man auf die getrocknete Platte, an den am tiefsten zu ätzenden Stellen geschlämmte Kreide mit etwas Zuckerwasser angerührt, so dass sich die Farbe gut mit dem Pinsel verarbeiten lässt, gerade so wie die Schatten in einer Zeichnung in Tuschmanier auf, lässt trocknen, übergiesst mit einer dünnen Asphaltlösung in Terpentinöl und giesst nach dem Trocknen das Aetzwasser auf. An all den mit Kreide überstrichenen Stellen frisst das Aetzwasser durch, an all den nur mit Firniss bedeckten kann es nicht wirken.

Die ältere Manier, den Aquatinta-Grund herzustellen, besteht darin, dass man Copal so fein als möglich gepulvert und durch ein Haarsieb geschlagen in ein Stückchen dichten Mousselin bindet und an dies Säckchen schlägt, während man es in einiger Entfernung über der Platte herumführt, so dass der Staub sich gleichmässig in dünner Lage auf der Platte ablagert. Dann fasst man die Platte ohne Erschütterung mit einer Zange und bewegt sie so lange über einer grossen Spiritusflamme hin und her, bis man an der Veränderung der Farbe des Copals bemerkt, dass er auf die Platte aufschmilzt. Wird die Platte nachher mit Aetzwasser übergossen, so frisst dieses rund um jedes angeschmolzene Korn herum an; es ist aber schwer, die Vertheilung hinreichend gleichförmig zu bewirken. *V.*

Aetzlauge nennt man die Auflösung von Kali- oder Natronhydrat (s. d. Art.).

Aetzsalz, syn. für krystallisirtes Kalihydrat.

Aetzstein, *Lapis causticus in baculis* oder *Lap. caust. chirurgo-*

rum, wird das ausser dem Hydratwasser noch etwa 15 bis 18 Proc. Wasser enthaltende Kalihydrat genannt, welches nach dem Schmelzen in Formen von Eisen ausgegossen, und dadurch in der Form von Federkiel dicken Stängelchen erhalten wird, die in der Chirurgie zur Hervorbringung eines Schorfes, zum Zerstören von Fleischauswüchsen u. dergl. dienen. *Fe.*

Afer nennt L. Gmelin die Verbindungen von Aethyl, Methyl und ähnlichen Radicalen mit Chlor, Schwefel, Cyan u. s. w., Verbindungen, welche bei Behandlung des Alkohols mit den betreffenden Wasserstoffverbindungen, Chlorwasserstoff u. s. w. entstehen. *Fe.*

Affiniren (Feinmachen, *affinage*, *refining*) heissen allgemein diejenigen metallurgischen Arbeiten, mittelst welcher die beiden edlen Metalle, Gold und Silber, aus ihren Legirungen rein ausgeschieden werden. Der Sprachgebrauch wendet diesen Namen aber gewöhnlich nicht sowohl auf alle die Verfahrungsarten an, die zum Reindarstellen, „Feinmachen" von Gold oder Silber aus Legirungen dienen, sondern vorzugsweise auf eine besondere Methode der Gold-Silberscheidung, die 1802 von d'Arcet erfunden ist, und auf der Oxydirbarkeit und Löslichkeit des Silbers in concentrirter Schwefelsäure und der Unveränderlichkeit des Goldes in dieser Säure beruht.

Affinage heisst im Französischen auch die in der Metallurgie des Silbers vorkommende Operation, die wir im Deutschen das Feinbrennen nennen (s. Abtreiben S. 67).

Das Feinmachen des Goldes aus seinen Legirungen mit Silber wird auf sehr mannigfaltige Weise, sowohl auf trockenem wie auf nassem Wege bewerkstelligt.

Von den Methoden auf trockenem Wege möchten die sogenannte Cementation und die Scheidung mittelst Schwefelantimon allein hier einer Besprechung werth sein. Die Goldlegirung wird hierbei als ausgewalztes Blech mit einer pulverigen Masse, dem sogenannten Cementpulver, geglüht und dadurch die anderen Metalle der Legirung oxydirt, während das Gold gediegen zurückbleibt.

Phillip [1]) empfiehlt als die geeignetste Mischung zu einem Cementpulver 3 Loth Ziegelmehl, 1 Loth Kochsalz, 1 Loth Alaun, 1 Loth Eisenvitriol, welche Mischung, verglichen mit älteren Vorschriften, viel minder voluminös sei. Die möglichst getrockneten und feingepulverten Substanzen werden innig gemengt in einen Tiegel gebracht und das Metallblatt dazwischen gestellt. Der Goldgehalt der zum Cementiren bestgeeigneten Legirung soll 33 bis 50 Proc. betragen; nicht mehr da sonst die anderen Metalle nicht vollständig oxydirt werden, nicht weniger damit die zurückbleibenden Goldtheilchen netzartig in Zusammenhang bleiben. Wesentlich bei diesem Verfahren ist eine nur allmälig steigende Erhitzung des Tiegels zwischen Kohlenfeuer und das Erhalten der Rothgluth während 3 bis 4 Stunden. Phillip spricht diesem sonst nur wenig mehr üblichen Verfahren grosse Einfachheit und die Möglichkeit ganz reine Producte zu gewinnen zu. Beachtung verdient es namentlich für goldreichere Legirungen, die für die anderen Affinirverfahren auf nassem Wege vorher mit Silber durch Zusammenschmelzen reicher legirt werden müssen, und für kupferhaltige die zum Zweck der Quartscheidung einer Vorbehandlung durch Cupellation bedürfen.

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. XXIV, S. 280.

Das Verfahren mittelst Schwefelantimon oder die „Scheidung durch Guss und Fluss“ besteht darin, dass das goldhaltige Silber in einem Graphittiegel mit gepulvertem rohem Schwefelantimon zusammengeschmolzen wird, wobei einerseits Schwefelkupfer und Schwefelsilber, andererseits goldhaltiges Antimon gebildet werden, die, vermöge der Verschiedenheit im specifischen Gewicht, sich in zwei Schichten über einander lagern. Man wendet für eine 18karätige Legirung das doppelte Schwefelantimon an, und setzt für jeden Karat, den die Legirung unter 18 hält, $^1/_2$ Loth Schwefel zu. Die geschmolzene und im Giesspukel erkaltete Masse lässt sich leicht mechanisch trennen, das Antimongold wird unter Luftzutritt nicht allzuhoch erhitzt, wobei das Antimon als Oxyd abraucht. Sehr silberhaltiges Gold muss dem Process zweimal unterworfen werden. Das schlackenartige Gemenge der Schwefelmetalle „Plachmal“ wird auf Silber zugutgemacht.

Die Scheidung des Goldes und Silbers durch Salpetersäure, die Quartscheidung (s. S. 60), ist im Grossen wegen des Preises der Salpetersäure sowohl, wie wegen der nur bedingungsweise vollständigen Scheidung nicht angewendet. Hier findet sich ausschliesslich die von d'Arcet erfundene Trennungsmethode des Goldes vom Silber im Gebrauch. Dieselbe bietet neben dem Vortheil der Billigkeit, den grösseren der allgemeineren Anwendbarkeit und den der Annehmlichkeit, dass es auch auf kupferhaltige Legirungen sich anwenden lässt.

Die Legirungen, welche sich zum Affiniren mittelst Schwefelsäure eignen sollen, dürfen nicht über 20 Proc. Gold enthalten, da sie bei höherem Goldgehalt sich nicht lösen; ein über 10 Proc. steigender Kupfergehalt macht, aus unten anzuführenden Gründen, eine Legirung ebenfalls zu diesem Affinirverfahren ungeeignet. Die vortheilhafteste Zusammensetzung der Legirung soll sein 72,5 Proc. Silber, 20 Proc. Gold und 7,5 Proc. Kupfer.

Nach Pettenkofer[1]) wird das Gold am leichtesten fein gebracht, wenn in 16 Theilen der Legirung sich nicht viel mehr als 4 und nicht weniger als 3 Theile Gold befinden, während wenigstens 10 Theile Silber darin enthalten sein sollen. Dass ein Goldgehalt von mehr als 25 Proc. der Lösung mechanische Schwierigkeiten entgegensetze, giebt auch er an, dass dagegen auch ein nur sehr geringer Goldgehalt von 1 bis $1^1/_2$ Theilen Gold, in 16 Theilen Legirung immer Reste von Silber im unlöslichen Zustande zurückhalte.

Die Legirung wird entweder in dünnen Barren oder besser in Form von Granalien mit der Säure zusammengebracht; Münzen werden nur durch Glühen von Schmutz gereinigt und dem Affiniren unterworfen. Die Gefässe, worin der Auflösungsprocess vorgenommen wird, sind Kessel, und zwar wurden ursprünglich Platinkessel angewendet, später ersetzte man diese theuren Geräthe durch gusseiserne Kessel, und jetzt findet man in einigen Affinirwerkstätten Kessel von Steingut in Anwendung. Die letzteren sind mit einem groben Drahtgeflecht und einem Beschlag überzogen und ruhen in gusseisernen Gefässen, so dass ihre Wände nicht direct vom Feuer getroffen werden. Immer ist der Rand dieser Gefässe so beschaffen, dass sich ein Helm von Porcellan oder Platin darauf anbringen lässt, so dass sie als offene Gefässe und gleichzeitig wie Retorten gebraucht werden können.

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CIV, S. 118.

Die Grösse dieser Kessel richtet sich nach dem Quantum des in der Werkstätte jährlich zu verarbeitenden Metalls. Es giebt deren die für 10 und solche die für 200 Kilogramm Metall eingerichtet sind. Die Schwefelsäure wird am besten möglichst concentrirt, das heisst vom specif. Gewichte 1,848 genommen. Gusseiserne Kessel werden von verdünnter Säure leicht angegriffen, und wenn dies von reiner bei Platingefässen nicht der Fall ist, so ist doch die Gefahr eines Gehaltes von Salpetersäure, die schädlich wirken kann, bei verdünnter Säure näher liegend als bei concentrirter. Die Menge der zum Auflösen einer Legirung nöthigen Säure richtet sich nach der Zusammensetzung der ersteren. Bei gleichem Goldgehalt werden kupferreichere Legirungen, wegen des geringeren Aequivalentgewichts des Kupfers verglichen mit Silber, mehr Säure in Anspruch nehmen und umgekehrt. Im Durchschnitt rechnet man für kupferfreie Legirungen $1\frac{1}{2}$ Gewichtstheile, für kupferhaltige 2 bis 3 Gewichtstheile concentrirter englischer Schwefelsäure. Das Kupfer fordert noch aus einem anderen Grunde als dem seines niedrigeren Aequivalentgewichtes mehr Säure; es bildet nämlich leicht ein wasserfreies schwefelsaures Salz, das nur in grösserer Säuremenge löslich ist, und wenn ungelöst bleibend, das Metall *stellenweise* bedeckt und dessen Berührung mit der Säure hindert.

Man bringt das Metall und die Säure, jedoch zur Vorsicht nicht das ganze nöthige Quantum der letzteren auf einmal, in den Kessel und erwärmt. Zu Anfang der Operation ist keine Besorgniss wegen Uebersteigens nöthig. Die Dämpfe von schwefliger Säure und unzersetzter Schwefelsäure und Wasser entweichen durch das Helmrohr, welches, nach den Angaben von d'Arcet, in ein System von Condensationsapparaten mündet. Dieses sind eine Reihe hintereinander gewöhnlich im Kellerraum aufgestellter Bleikasten, worin sich die schwefelsäurehaltigen Wasserdämpfe meist condensiren, während das hindurchstreichende schwefligsaure Gas in einem Gefäss, das Kalkmilch oder zerfallenen Kalk enthält und ähnlich den Gasreinigern bei Gasbeleuchtungsapparaten construirt ist, aufgefangen wird. Was da unabsorbirt hindurchgeht, tritt in ein hohes gutziehendes Kamin, durch welches auch die Dämpfe abgeführt werden, die beim Abnehmen des Helms von den Kesseln in den mit einem Mantel umschlossenen Raum über dem Herde entweichen. Es ist leicht einzusehen, dass in grösseren Affiniranstalten sich eine bedeutende Menge von schwefliger Säure ergiebt, die man am zweckmässigsten wieder zur Schwefelsäurebildung in Bleikammern leiten wird. Es finden sich daher neben Affiniranstalten zuweilen auch Schwefelsäurefabriken, wie es z. B. in dem grossen Geschäfte von St. André Poizat und Cie. der Fall sein soll. Ein solches Doppelgeschäft hat daneben den Vortheil der wohlfeileren selbsterzeugten Schwefelsäure.

Lässt die Entwickelung von schwefliger Säure etwas nach, so wird neue Schwefelsäure zugesetzt. Erst nachdem ziemlich viel schwefelsaures Silberoxyd gebildet ist, gewinnt die Flüssigkeit Neigung zum Uebersteigen, weil dies Salz derselben eine gallertartige Consistenz ertheilt. Es muss daher in diesem Stadium der Arbeit die Feuerung mit Sorgfalt geführt werden. Während des Fortgangs des Lösungsprocesses ist nöthig, die noch ungelöste Metallmasse einigemal umzurühren, um neue Berührungspunkte für den Angriff der Säure herzustellen. Dies geschieht durch eine in der Mitte des Helmes eingelassene Rühr-

vorrichtung. Jeder Zusatz von kalter Säure hat die Wirkung, dass etwas schwefelsaures Silberoxyd, das in der heissen Säure löslicher ist als in kalter, niedergeschlagen wird. Dies bringt den Vortheil, dass damit zugleich Vieles von dem suspendirten feinen Golde mit auf den Boden des Kessels niederfällt, so dass nach Beendigung des Auflösungsprocesses die klare Flüssigkeit schneller vom Bodensatz abgegossen werden kann. Die Dauer des Auflösungsprocesses hängt ab von der Menge und Art der Legirung und von der Führung des Feuers; sie dauert oft gegen 12 Stunden. Die durch Absetzenlassen klar gewordene, etwas erkaltete Lösung wird in eine bleierne Pfanne ausgegossen, welche etwas Wasser enthält, und in welcher die Fällung des Silbers aus seiner schwefelsauren Lösung vorgenommen wird. Zu diesem Behufe wird die Lösung bis auf 15 bis 25° B. verdünnt, weil das die Concentration ist, bei welcher die Fällung einerseits vollständig, andererseits schnell genug erfolgt. Das Fällungsmittel ist metallisches Kupfer, das ungefähr im Verhältniss von 30 Proc. (in äquivalenter Menge) zu dem Gewicht des in der Lösung befindlichen Silbers in die Pfanne eingetragen und in der vorher zum Kochen gebrachten Flüssigkeit fleissig umgerührt wird, damit die Metalle sich nicht zu fest an den Boden des Bleigefässes ansetzen. Die Fällung ist beendigt, wenn eine mit Wasser versetzte Probe der Lösung sich nicht mehr mit Kochsalzlösung trübt. Nach dem Abzapfen der kupferhaltigen Flüssigkeit wird das Silber am Boden der bleiernen Fällpfanne zusammengescharrt, vom Kupfer möglichst abgebürstet und in einen besonderen Apparat behufs des Auswaschens geschöpft. Wenn die Waschwasser keinen Kupfergehalt mehr zeigen, was durch Aetzammoniak ermittelt wird, wird das Silber getrocknet und eingeschmolzen. Die kupferhaltige Lösung wird bis zur geeigneten Concentration (32°B.) eingedampft und dann in Krystallisirgefässe abgelassen. Die Mutterlauge wird noch etwas weiter verdampft, nochmals Krystalle daraus gewonnen, und besteht nun fast nur aus schwefelsaurem Wasser, welches zuerst in Bleipfannen, dann in den Affinirkesseln soweit wieder concentrirt wird, dass sie zu Lösung im Affinirprocess wieder dienen kann. Nach den früheren Vorschlägen d'Arcet's wird die saure Lösung mit Kupferasche gesättigt und die ganze Flüssigkeit auf Kupfervitriol verarbeitet.

Das Gold im Affinirkessel ist nun aber noch nicht silberfrei, es wird mit einer neuen Portion Säure übergossen und damit gekocht, und das Nämliche ein- oder zweimal wiederholt. Die Säure nimmt daraus noch Silber auf, aber doch zu wenig, um sofort in der Fällungspfanne auf Silber benutzt zu werden, sie dient vielmehr beim Feinmachen neuer Metallmengen.

Wenn die Methode des Feinmachens mit Schwefelsäure die entschiedensten Vorzüge vor allen anderen hat, und ihr allein zu verdanken ist, dass jahrhundertelang in Silbermünzen unbenutzbar verborgenes Gold jetzt seine Ausscheidung lohnt, so wird ihr doch mit Recht der Vorwurf gemacht, dass sie, namentlich auf sehr goldarmes güldisches Silber angewandt, nicht im Stande sei, silberfreies Gold zu liefern. Levol und namentlich Pettenkofer brachten diese alte Klage der Probirer und Feinmacher in öffentliche Besprechung, und Letzterer giebt ein Mittel zur Hebung des Uebels an. Es zeigte sich, dass das beim Feinmachen der alten Kronenthaler Behufs der Durchführung des neuen süddeutschen Münzfusses in der Münze zu München ausgeschiedene

Gold ($^7/_{100000}$ per rauhe Mark oder im Ganzen einen Goldwerth von 12000 Gulden in der Million Gulden betragend) nicht feiner gemacht werden konnte als auf 970 bis 972 Tausendtel, dass also ungefähr 3 Proc. Silber darin zurückgehalten wurden. Diese und ähnliche Goldrückstände vom Affiniren konnten auch durch Wiederlegiren und Affiniren oft nicht auf höhere Feingrade gebracht werden.

Nach langen und vergeblichen Versuchen fand Pettenkofer in dem doppelt-schwefelsauren Kali und Natron das Mittel, die letzten Silberantheile aus dem Gold zu entfernen. Sein Verfahren besteht in Folgendem: Es wird das pulverförmige Scheidegold (wenn auch noch etwa 4 bis $4^1/_2$ Proc., also etwas mehr als den durch Affiniren erreichbaren Feinheitsgrad haltend) mit $^1/_4$ seines Gewichtes calcinirtem Glaubersalz in gusseisernen Kesseln gemengt und getrocknet.

Ist dies geschehen, so wird soviel concentrirte Schwefelsäure allmälig zugesetzt, als zur Ueberführung des neutralen Natronsalzes in saures nöthig ist, auf 10 Thle. Salz etwa 6 bis $6^1/_2$ Theil Säure. Das Glaubersalz muss möglichst von Kochsalz frei sein. Man feuert langsam, bis das Salz in Fluss geräth, wobei sich Dämpfe von Schwefelsäure und schwefliger Säure entwickeln. Während dieses Vorgangs wird fleissig umgerührt; am Ende der Operation, die bei einer Menge von 20 bis 24 Mark Gold $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden dauern kann, ist das Salz in neutrales umgewandelt. Man giesst nun ein zweites Mal Schwefelsäure darauf und wiederholt die Erhitzung bis zum Schmelzen des Salzgemisches, bis es zum zweiten Mal wenigstens grösstentheils in neutrales Salz umgewandelt ist. Nun wird ein Quantum Schwefelsäure daraufgegossen und damit gekocht, so dass sich das Silber- und Natronsalz lösen. Das rückständige Gold wird in der gewöhnlichen Weise gewaschen und hat, wenn der Process genau nach Vorschrift geleitet wurde, einen Feingehalt von 998 bis 999 Tausendtel. Sehr wichtig ist die bei diesem Anlass von Pettenkofer gemachte Beobachtung, dass in den meisten alten Silbermünzen und daher auch in dem von ihnen gewonnenen Scheidegold sich Platin findet, und dass dieses Metall sehr zur Steigerung der Unlöslichkeit der letzten Silbertheile des Affinirgoldes beitrage.

Eine dem Platin ähnliche, den Münzwerkstätten und Goldarbeitern sehr unwillkommene Rolle spielt das Iridium, welches sich vielfach im californischen Golde findet. Dubois [1]) hat ganz in neuester Zeit auf diese Verhältnisse aufmerksam gemacht. Er fand, dass der Iridiumgehalt einzelner californischer Goldproben bis zu 20 Tausendteln steigen könne.

Das Mittel der Abscheidung des Iridiums findet sich in zweien seiner Eigenschaften. 1) Dass es sich nicht leicht mit Silber und Gold legirt, sondern in kleinen Körnchen darin vertheilt bleibt. 2) Dass es ein ziemlich hohes specifisches Gewicht hat, nämlich 19. Durch Legiren des Goldes mit der dreifachen Silbermenge entsteht ein Metallgemisch von einer Dichtigkeit von ungefähr 12 bis 13, in welchem das Iridium zu Boden sinkt. In einer solchen geschmolzenen und wieder erkalteten Masse fand sich in einer Höhe von einem Zoll über dem Tiegelboden kein Iridium mehr. Man schmilzt daher die Legirung, lässt etwas ruhen und schöpft den Tiegel bis auf etwa 4 bis 5 Kilo-

---

[1]) Bulletin de la société d'encouragement, 1856.

gramm, die sich am Boden finden, aus, beschickt den Tiegel aufs Neue und etwa ein drittes Mal, und nimmt immer nur den oberen Theil der Legirung nach einem Ruhigstehenlassen von 15 Minuten weg. Den alles Iridium haltenden Rückstand schmilzt man dann auf ganz ähnliche Weise 2 bis 3 Mal mit Silber zusammen und giesst auch nur immer die obere Partie ab, wodurch man im Bodenstück alles Iridium und nur einige Tausendtel Gold behält. Wird dieser Rückstand im Platinkessel mit Schwefelsäure behandelt, so bleibt das Iridium zurück mit ganz geringen Spuren von Gold gemengt, welches aber so leicht und fein vertheilt ist, dass es sich durch Waschen entfernen lässt.

Von 622 Kilogramm Gold aus Californien gewann man 653 Grm., also mehr als $^{1}/_{1000}$ Iridium. In der Münzwerkstätte in London wurde bis jetzt $3^{1}/_{2}$ Kilogramm Iridium auf angegebene Weise gewonnen. In London ist, seit man den mittleren Iridiumgehalt des californischen Goldes hat kennen lernen, dieses um 15 Frcs. das Kilogramm gefallen.

By.

Affinität s. Verwandtschaft.

Afterkohle. So wird in der Mineralogie das bituminöse Holz, und als erdige Afterkohle die Alaunerde bezeichnet (s. Alaun).

Afterkrystalle, *Epigénies*, sind krystallähnliche Gebilde, welche, obgleich ihre äussere Form von Krystallisation herrührt, nicht alle wesentlichen Eigenschaften eines Krystalls besitzen.

Die chemische Beschaffenheit der Materie findet einen physischen Ausdruck in der Krystallform. Jeder krystallisirbaren Substanz — wenn sie nicht dimorph oder trimorph ist — kommt eine ihr eigenthümliche Krystallform zu; und jeder Krystallform entspricht — soweit dies nicht durch die Isomorphie einiger Stoffe beschränkt wird — eine bestimmte chemische Substanz. Aechte oder normale Krystalle sind dadurch charakterisirt, dass ihre chemische Masse und ihre (äussere und innere) Krystallform zu einander in dem Verhältnisse einer nothwendigen Folge, eines erfahrungsmässigen gegenseitigen Bedingens stehen. Afterkrystalle dagegen nennt man alle krystallähnlichen Gebilde, zwischen deren natürlicher Form und chemischer Masse ein Widerspruch stattfindet. Man hat bisher zwei Hauptarten dieser Gebilde unterschieden, welche wir vorläufig durch folgende Definition — der sich allerdings einige später zu erwähnende Fälle entziehen — charakterisiren wollen.

1) Paramorphosen sind Afterkrystalle, deren äussere Form zwar ihrer chemischen Masse entspricht, mit ihrer inneren Form aber im Widerspruche steht.

2) Pseudomorphosen sind Afterkrystalle, deren äussere Form weder ihrer chemischen Masse, noch ihrer inneren Form entspricht.

Von den Paramorphosen ist in einem besonderen Artikel (s. d.) gehandelt und dabei auf die Nothwendigkeit hingewiesen worden, Pseudomorphosen — welche Benennung man als gleichbedeutend mit „Afterkrystalle“ zu gebrauchen pflegte — und Paramorphosen als coordinirte Begriffe zu betrachten [1]).

---

[1]) Dieses Handwörterbuch erste Aufl. Bd. VI, S. 59; und der Paramorphismus

Pseudomorphosen kommen im Mineralreiche vor, und lassen sich auch an künstlich dargestellten chemischen Verbindungen sowie an Mineralien erzeugen.

A. Künstlich erzeugte Pseudomorphosen.

Obgleich diese Gebilde sich in überaus grosser Mannigfaltigkeit hervorrufen lassen, hat man dieselben bisher keiner besonderen Aufmerksamkeit gewürdigt, was um so mehr zu bedauern ist, als die künstlich erzeugten Pseudomorphosen uns, in Betreff der Entstehung der natürlich vorkommenden, wichtige Fingerzeige zu geben vermögen. In dieser Beziehung wurden die folgenden Beispiele ausgewählt. Sie sollen als eine Vorbereitung zur richtigen Auffassung der Pseudomorphosen des Mineralreichs dienen.

1) Verhalten des zehnfach gewässerten kohlensauren Natrons ($NaO.CO_2 + 10 HO$) bei verschiedener Temperatur. Die Krystalle dieses Salzes sind in frisch dargestelltem Zustande farblos und durchsichtig. Bei einer niederen, den Gefrierpunkt des Wassers höchstens um einige Grade übersteigenden Temperatur lassen sie sich unverändert aufbewahren; doch schon die gewöhnliche Lufttemperatur reicht hin, ihr Ansehen zu verändern. Bereits bei 12,5° C. fangen sie an trübe zu werden, und dies nimmt von ihrer Oberfläche nach innen allmälig zu, bis sie, unter vollkommener Beibehaltung ihrer äusseren monoklinoëdrischen Form, durch und durch weiss und undurchsichtig geworden sind. Diese Veränderung physischer Eigenschaften, welche sich zugleich auf eine Veränderung des Härtegrades, specifischen Gewichtes u. s. w. erstreckt, hat in dem vorliegenden Falle ihre Ursache in dem theilweisen Entweichen des chemisch gebundenen Wassers. Von den in unserem Salze ursprünglich vorhandenen 10 Atomen Wasser gehen 5 Atome fort. Ein derartig chemisch veränderter — verwitterter — Krystall besteht nun aus einem Aggregate von Partikeln der Verbindung $NaO . CO_2 + 5 HO$, welcher eine rhombische Krystallform eigenthümlich ist. Die chemische Masse und die innere Form (Molekular-Textur) eines solchen krystallähnlichen Gebildes stehen also im Widerspruch zu seiner äusseren Form, welche jetzt fälschlich auf eine Verbindung $NaO . CO_2 + 10 HO$ und auf eine derselben entsprechende innere Form hinweist. Folglich haben wir es hier mit einer Pseudomorphose von fünffach gewässertem kohlensauren Natron nach zehnfach gewässertem kohlensauren Natron zu thun. Diese Pseudomorphose lässt sich dadurch noch weiter verändern, dass man sie bis 38° C. erhitzt, wodurch abermals 4 Atome Wasser entweichen und eine Pseudomorphose von einfach gewässertem kohlensauren Natron nach zehnfach gewässertem kohlensauren Natron zurücklassen.

2) Sechsfach gewässertes schwefelsaures Zinkoxyd nach siebenfach gewässertem. Erhitzt man einen Krystall des rhombischen Zinkvitriols, $ZnO.SO_3 + 7 HO$, bis zu 40° C., so wird er trübe, und man gewahrt zugleich, dass sich innerhalb seiner festen Masse Gruppen von Krystallbündeln bilden, die endlich den ganzen Krystall erfüllen, der nun aus einem Aggregate kleiner nadelförmiger Krystalle

und seine Bedeutung in der Chemie, Mineralogie und Geologie, Braunschweig 1854, S. 12 bis 14.

besteht, seine Contouren aber vollkommen beibehielt. Derselbe hat seine chemische Substanz durch Entweichen von 1 Atom Wasser in $ZnO . SO_3 + 6 HO$ umgeändert, welche Verbindung in jenen integrirenden Krystallnadeln mit der ihr zugehörigen monoklinoëdrischen Form auftritt [1]).

3) Einfach gewässertes essigsaures Kupferoxyd nach fünffach gewässertem. Das essigsaure Kupferoxyd $+ 5 HO$ bildet durchsichtige blaue Krystalle von rhombischer Gestalt. Bei einer Temperatur von 30° bis 35°C. werden sie undurchsichtig und grün, und bestehen nun aus einem Aggregat monoklinoëdrischer Krystalle des essigsauren Kupferoxyds $+ 1 HO$, indem 4 Atome Wasser aus jenem Salze ausgeschieden wurden. Anfangs bleibt dieses Wasser grösstentheils in der porösen Masse des Krystalls, denn beim Zerdrücken desselben zwischen Fliesspapier wird dieses feucht, und man erhält ein Haufwerk kleiner Krystalle, deren monoklinoëdrische Form sich unter der Loupe deutlich erkennen lässt; bei länger fortgesetztem vorsichtigen Erhitzen aber verdunstet jenes Wasser und lässt die Pseudomorphose in trockenem Zustande zurück [2]).

4) Den vorstehenden Beispielen schliessen sich durch ein analoges Verhalten an: Bittersalz, jodsaures Natron, Kupfervitriol, Eisenvitriol (unter gewissen Umständen) und überhaupt alle verwitternden und bei erhöhter Temperatur leicht Wasser abgebenden Salze, sofern ihre chemische Veränderung nur auf einem Wasserverluste beruht und ihre äussere Krystallgestalt dabei nicht zerstört wird. Die Krystalle gewisser kohlensaurer Salze, wie z. B. des zweifach-kohlensauren Kalis und Natrons, verlieren beim Erhitzen nicht bloss einen gewissen Theil ihres Wassergehaltes, sondern auch ihrer Kohlensäure.

5) Salpetersaures Ammoniak und Bleioxyd nach salpetersaurem Bleioxyd. Bringt man Krystalle des letzteren Salzes in eine Atmosphäre von trockenem Ammoniakgas, so werden sie weiss und undurchsichtig, indem sie Ammoniak absorbiren.

6) Schwefelsaures Bleioxyd nach Schwefelblei. Bei gewissen Hüttenprocessen bilden sich Krystalle von Einfach-Schwefelblei, PbS, ganz ähnlich dem natürlichen hexaëdrischen Bleiglanze. Bei der Röstung dieses Hüttenproductes — wodurch man dessen Zugutemachung einleitet — werden solche Krystalle zuweilen, mit vollkommener Erhaltung ihrer äusseren Form, in schwefelsaures Bleioxyd (dem eine rhombische Gestalt eigenthümlich ist) umgewandelt.

7) Schwefelsilber nach Schwefel. Bringt man Schwefelkrystalle (wozu sich, wegen ihrer Porosität, die paramorphen Krystalle des geschmolzenen Schwefels am besten eignen) in eine ammoniakalische Solution von Silberoxyd, so nehmen sie beim Erhitzen sehr bald eine schwärzliche Farbe an, die von gebildetem Schwefelsilber herrührt. Nach längerem Kochen gelingt es, Schwefelkrystalle auf diese Weise ganz in Schwefelsilber umzuwandeln, ohne dass dadurch von der Schärfe ihrer äusseren Gestalt etwas verloren geht.

8) Schwefelsilber nach Silber. Ein Silberkrystall, mit Schwefelammonium oder Schwefelkalium übergossen, wird nach und

---

[1]) Mitscherlich in Pogg. Annal. Bd. XI, S. 176. — [2]) Wöhler, ebendas. Bd. XXXVII, S. 166.

nach zu Schwefelsilber. Dasselbe geschieht, wenn man einen Silberkrystall in einer Atmosphäre von Schwefeldampf erhitzt.

9) Schwefelsaures Kali nach schwefligsaurem Kali. Die wasserhellen Krystalle des schwefligsauren Kalis, $KO\ SO_2$, werden an der Luft undurchsichtig und verwandeln sich dabei, wie schon Fourcroy und Vauquelin[1]) fanden, in schwefelsaures Kali, $KO . SO_3$.

10) Schwefelsaures Bleioxyd nach salpetersaurem Bleioxyd. Die tesseralen Krystalle des salpetersauren Bleioxyds, $PbO . \dot{N}O_5$, in eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Kali gelegt, werden zu schwefelsaurem Bleioxyd, $PbO . SO_3$, dem eine rhombische Gestalt zukommt. Das sich zugleich bildende salpetersaure Kali löst sich in der Flüssigkeit auf.

11) Kohlensaures Kupferoxyd nach Kupfervitriol. Kupfervitriolkrystalle werden in einer Solution von kohlensaurem Kali sehr bald grün und undurchsichtig, indem sie sich mit einer, allmälig an Dicke zunehmenden Schicht von kohlensaurem Kupferoxyd, $CuO . CO_2 + CuO . \dot{H}O$, bedecken, bis endlich die Krystalle ganz darin umgewandelt sind. Zugleich aber färbt sich die darüberstehende Flüssigkeit blau, weil sich ein Theil des gebildeten kohlensauren Kupferoxyds in kohlensaurem Kali löst, wodurch die pseudomorphen Krystalle etwas an Schärfe verlieren.

12) Schwefelblei nach Bleivitriol (Vitriolbleierz). Werden Krystalle von Bleivitriol, $PbO . SO_3$, mit Schwefelammonium oder Schwefelkalium übergossen, so nehmen sie augenblicklich eine schwärzliche Farbe an, und zeigen sich nach längerer Einwirkung gänzlich zu Einfach-Schwefelblei, PbS, verändert, während sich zugleich schwefelsaures Ammoniak gebildet und aufgelöst hat. Ebenso können — auch bloss durch Darüberleiten von Schwefelwasserstoff bei erhöhter Temperatur — dargestellt werden: Schwefelblei nach anderen Bleioxydsalzen, Schwefelsilber nach salpetersaurem Silberoxyd, Schwefelquecksilber nach salpetersaurem Quecksilberoxydul, Schwefelkupfer nach Kupfervitriol u. a. m.

13) Chromoxyd und Schwefelkalium nach chromsaurem Kali. Ein solches Gemenge mit der äusseren Form des chromsauren Kalis wird gebildet, wenn man über die Krystalle des letzteren Salzes bei erhöhter Temperatur Schwefelwasserstoff leitet.

14) Chromsaures Silberoxyd nach salpetersaurem Silberoxyd. Ein Krystall von salpetersaurem Silberoxyd wird in einer Auflösung von chromsaurem Kali sehr bald rothbraun, und wandelt sich endlich ganz in chromsaures Silberoxyd um. Am vollkommensten bleibt seine Form hierbei erhalten, wenn man eine spirituöse Lösung von chromsaurem Kali anwendet. Ebenso lässt sich chromsaures Bleioxyd nach salpetersaurem Bleioxyd bilden.

15) Phosphorsaurer Kalk nach phosphorsaurem Bleioxyd. Kocht man feingepulvertes Grünbleierz, $(3\,PbO . \dot{P}O_5 + Pb\,\dot{C}l)$, mit einer concentrirten wässerigen Lösung von Kalkhydrat, welche zugleich kaustisches Kali enthält, so wird jenes Pulver ziemlich leicht zu phosphorsaurem Kalk verändert. Bei einem Krystalle von Grünbleierz geschieht diese Einwirkung langsamer, aber

[1]) Annal. de Chim. T. XXIV, p. 254; auch Crell's Annal. 1800, Bd. II, S. 395.

schon nach einstündiger Behandlung ist sie mit Sicherheit nachweisbar.

16) Schwefeleisen nach Eisenoxyd. Nach Berzelius [1]) wird ein Eisenglanzkrystall mit Beibehaltung seiner äusseren Gestalt in Schwefeleisen, FeS_2 (Schwefelkies), umgewandelt, wenn man ihn in einem Strome von trockenem Schwefelwasserstoffgas bis zu einer Temperatur erhitzt, die 100° C. beträchtlich übersteigt, aber noch nicht Glühhitze erreicht. Auch Schwefeleisen nach kohlensaurem Eisenoxydul (Spateisenstein) lässt sich auf diesem Wege darstellen.

17) Basisch schwefelsaures Eisenoxyd nach kohlensaurem Kalk. Ein Kalkspathkrystall wird in einer Auflösung von neutralem schwefelsauren Eisenoxyd oder von Eisenalaun schon bei gewöhnlicher Temperatur allmälig zu einer röthlich gelben, undurchsichtigen Masse von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd, welche die Contouren jenes Krystalls vollkommen bewahrt. Waren die Auflösungen concentrirt, so enthält die Pseudomorphose zugleich Gyps, der sich aber durch Wasser extrahiren lässt, ohne dass die scharfen Contouren verloren gehen. Eine Solution von Eisenchlorid wird durch Kalkspath zwar zersetzt, allein es entsteht dadurch keine Pseudomorphose, indem sich Eisenoxydhydrat in losen Flocken abscheidet. Ueberhaupt hat es sich auch bei anderen Versuchen herausgestellt, dass in der Regel — wenn sonst alle Bedingungen zu einer Pseudomorphosen-Bildung erfüllt scheinen — nur in den Fällen Pseudomorphosen erhalten werden, in welchen diejenige Substanz, die die Masse derselben bilden soll, eine krystallinische, nicht aber eine amorphose Beschaffenheit besitzt. So z. B. ist es nicht gelungen, die amorphen Niederschläge, welche Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid mit verschiedenen Metallsalzen geben, zu entsprechenden Pseudomorphosen zu benutzen.

18) Basisch salzsaures Kupferoxyd nach kohlensaurem Kalk. Diese Pseudomorphose erhält man sehr leicht durch Erhitzen eines Kalkspathkrystalls in einer Kupferchloridsolution. Eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd wird auf diese Weise durch Kalkspath nicht zerlegt.

19) Gyps nach schwefelsaurem Kali. Eine solche Pseudomorphose bildet sich durch folgendes Verfahren. In einer concentrirten Gypssolution löst man so viel neutrales schwefelsaures Kali auf, als dies ohne eine beginnende Trübung der Solution möglich ist, und bringt in diese Doppellösung einen Krystall oder eine Krystallkruste des letztgenannten Salzes, so wird sich das schwefelsaure Kali allmälig auflösen, während zugleich faserig krystallinischer Gyps an seine Stelle tritt und die Contouren des gelösten Salzes ziemlich getreu wiedergiebt. Krystalle von schwefelsaurem Natron und von Kochsalz lassen sich auf diese Weise nicht in Gyps umwandeln, weil eine concentrirte Gypssolution mit diesen Salzen gesättigt werden kann, ohne Gyps auszuscheiden.

20) Schwefelkupfer nach kohlensaurem Kalk. Ein solches Gebilde entsteht, wenn man die Pseudomorphose 18 (basisch salz-

[1]) Pogg. Annal. Bd. VII, S. 393.

saures Kupferoxyd nach kohlensaurem Kalk) mit Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium oder Schwefelkalium behandelt.

21) Schwefeleisen nach kohlensaurem Kalk wird gebildet, wenn man die eben angegebene Behandlung auf die Pseudomorphose 17 (basisch schwefelsaures Eisenoxyd nach kohlensaurem Kalk) anwendet. Mit Zuhülfenahme der unter 16 angegebenen Methode lässt sich also hierdurch Schwefelkies nach Kalkspath erzeugen.

22) Kohlensaurer Kalk nach schwefelsaurem Kali. Man erhält dieses Aftergebilde, wenn man die Pseudomorphose 19 (Gyps nach schwefelsaurem Kali) mit kohlensaurem Kali übergiesst. Ein vollkommneres Product dieser Art entsteht, wenn der Gyps nach schwefelsaurem Kali durch ein anderes, weiter unten zu erwähnendes Verfahren dargestellt wurde.

23) Basisch salzsaures Kupferoxyd nach Gyps. Ein Gypskrystall verwandelt sich in einer erhitzten verdünnten Auflösung von kohlensaurem Kali in eine Pseudomorphose von kohlensaurem Kalk nach Gyps. Bringt man diese in eine Solution von Kupferchlorid, so wandelt sie sich in das genannte Aftergebilde um.

24) Eisenoxydhydrat nach Kalkspath erhält man durch Behandlung der Pseudomorphose 17 (basisch schwefelsaures Eisenoxyd nach kohlensaurem Kalk) mit Ammoniak, Kali oder irgend einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit, welche mit Schwefelsäure keinen unlöslichen Niederschlag giebt.

25) Basisch schwefelsaures Eisenoxyd nach Gyps. Wird nach der unter 23 angeführten Methode erhalten, mit dem Unterschiede, dass man neutrales schwefelsaures Eisenoxyd oder Eisenalaun anstatt Kupferchlorid anwendet.

26) Schwefeleisen nach Gyps lässt sich darstellen, indem man die Pseudomorphose 25 mit Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium oder Schwefelkalium behandelt.

27) Schwefelkupfer nach schwefelsaurem Kali. Um diese Pseudomorphose zu erhalten, erzeugt man zunächst Gyps nach schwefelsaurem Kali (man sehe 19 und 22), wandelt darauf dieses Gebilde in basisch salzsaures Kupferoxyd um (siehe 23) und übergiesst diese Pseudomorphose mit Schwefelammonium oder Schwefelkalium. Wenn auch durch diese wiederholten Umwandlungen die Contouren der Krystalle an Schärfe etwas verlieren, so treten sie immer noch deutlich genug hervor, um die ursprüngliche Krystallform erkennen zu lassen.

28) Gyps nach Gyps. Man behandelt einen Gypskrystall mit einer kochenden verdünnten Auflösung von kohlensaurem Kali, wodurch seine Masse zu kohlensaurem Kalk wird, den man darauf mit verdünnter Schwefelsäure, am besten mit Alkohol versetzt, übergiesst.

Noch viele solche Beispiele von Krystallen, deren Masse chemisch verändert wurde, während ihre äussere Form erhalten blieb, liessen sich anführen. Bei manchen dieser Pseudomorphosen ist die pseudomorphose Substanz noch nicht näher untersucht, wie z. B. bei den folgenden. Eisenalaunkrystalle unter einer Schicht von Aether, absolutem Alkohol, einer ätherischen oder alkoholischen Ammoniaksolution aufbewahrt, werden zu einer röthlich gelben, durchscheinenden Salz-

masse [1]). (Durch Uebergiessen mit wässerigem Ammoniak, selbst wenn etwas Alkohol hinzugefügt wird, werden Eisenalaunkrystalle zu Eisenoxydhydrat zerlegt, das sich aber wegen seiner amorphen Beschaffenheit zu keiner festen Masse vereinigt, sondern die Krystalle nur lose bedeckt.) Sättigt man Alkohol mit Schwefelcyankalium und übergiesst mit dieser Lösung Eisenalaun, so bildet sich Schwefelcyaneisen, welches sich auflöst, während eine pseudomorphe Masse zurückbleibt, die grösstentheils aus schwefelsaurem Kali — stellenweise durch mechanisch anhängendes Schwefelcyaneisen roth gefärbt — zu bestehen scheint. —

Die angeführten Beispiele dürften genügen, um uns das Wesentliche einer Pseudomorphosenbildung, wie sie der Chemiker in seinem Laboratorium unter gewöhnlichen Verhältnissen hervorzurufen vermag, vor Augen zu führen. Alle diese Pseudomorphosen sind die Producte chemischer Veränderung. Während also die Bildung der Paramorphosen durch eine gewisse physische Veränderung der Krystalle erfolgt, sind die künstlich erzeugten Pseudomorphosen durch chemische Veränderung von Krystallen entstanden.

Die Art der chemischen Veränderung, welche die betreffenden Krystalle erlitten, stellt sich nicht als eine in allen Fällen analoge heraus, sondern es ergeben sich hierbei mehrere wesentliche Unterschiede, die wir im Folgenden näher betrachten wollen.

Zuerst ergiebt sich, dass unsere 28 Beispiele in zwei Gruppen gesondert werden können: in Pseudomorphosen von einem Bildungsstadium und in Pseudomorphosen von mehreren Bildungsstadien. Während nämlich die Fälle 1 bis 19 Pseudomorphosen nach ächten Krystallen darstellen, haben wir es in den Fällen 20 bis 28 mit Pseudomorphosen nach Pseudomorphosen zu thun. Wir können diese beiden Gruppen am kürzesten durch die Benennungen monogene und polygene Pseudomorphosen unterscheiden.

Die monogenen Pseudomorphosen (1 bis 19), obgleich dieselben alle nur ein einfaches Bildungsstadium haben, entstanden durch chemische Acte wesentlich verschiedener Art. Diese Verschiedenheit ihres chemischen Bildungsprocesses giebt uns ein einfaches Mittel zu ihrer Eintheilung an die Hand.

Bei den unter 1 bis 4 angeführten Beispielen besteht die chemische Veränderung der ursprünglichen Krystalle in einem Verluste von Bestandtheilen. Theils war es Wasser (1 bis 4), theils waren es Wasser und Kohlensäure (4), welche entwichen. In zwei am Schlusse der aufgestellten Beispiele (hinter 28) erwähnten Fällen ist es wahrscheinlich, dass Schwefelsäure und Eisenoxyd entführt wurden. Auch hätten sich leicht Beispiele ausfindig machen lassen, in denen eine Fortführung von Schwefel, Sauerstoff, Chlor, ja auch von nicht flüchtigen Bestandtheilen, wie Kieselsäure, gewisse Erden, Metalloxyde und Metalle, die Ursache einer Pseudomorphosenbildung ist.

Die Pseudomorphosen 5 bis 9 wurden dadurch aus den ursprünglichen Krystallen gebildet, dass dieselben einer Aufnahme von Be-

[1]) Aller Wahrscheinlichkeit nach entstehen hier Doppelsalze von ähnlicher Zusammensetzung, wie die in Pogg. Annal. Bd. LXXXVII, S. 73, näher beschriebenen.

standtheilen unterworfen waren. Bei 5 fand eine Aufnahme von Ammoniak statt, bei 6 und 9 eine Aufnahme von Sauerstoff, bei 7 von Silber und bei 8 von Schwefel. Zugleich treten bei einigen dieser Fälle gewisse eigenthümliche Umstände hervor, die einer näheren Berücksichtigung verdienen. Die Pseudomorphose 5 giebt uns ein Beispiel von dem Auftreten eines mechanischen Gemenges zweier Substanzen in der äusseren Form einer dritten: salpetersaures Ammoniak und Bleioxyd (vielleicht basisch salpetersaures Bleioxyd) haben sich aus und nach salpetersaurem Bleioxyd gebildet. Ein ähnliches Beispiel, wiewohl zu einer anderen Abtheilung der Pseudomorphosen gehörend, bietet sich uns in dem Falle 13 (Chromoxyd und Schwefelkalium nach chromsaurem Kali). — Wenngleich man von der Pseudomorphose 6 (schwefelsaures Bleioxyd nach Schwefelblei) sagen kann, dass sie durch Aufnahme eines Bestandtheils, nämlich von Sauerstoff, entstanden sei, so lässt sich doch keineswegs behaupten, dass hierbei nicht zugleich auch ein gewisser Stoffverlust stattgefunden habe. Als sich PbS durch einen oxydirenden Röstprocess in $PbO . SO_3$ umwandelte, musste unvermeidlich ein Theil des Schwefels aus dem Schwefelblei entweichen, und es würde ein basisch schwefelsaures Bleioxyd zurückgeblieben sein, wenn der mit Dämpfen von schwefliger Säure und Schwefelsäure geschwängerte Gasstrom im Rösthaufen nicht Gelegenheit zur Sättigung des Bleioxyds mit Schwefelsäure geboten hätte. Die Schwefelsäure des gebildeten schwefelsauren Bleioxyds enthält also nur einen Theil des ursprünglich im Schwefelblei vorhandenen Schwefels; ein anderer Theil wurde verflüchtigt, und später von aussen her ersetzt. Ein solcher Vorgang kann uns jedoch nicht hindern, diese Pseudomorphose zu den durch Aufnahme von Stoffen entstandenen zu zählen, da bei derselben nur die Aufnahme von Sauerstoff ein wesentlicher, jener Austausch von Schwefel aber ein unwesentlicher Act ihrer Bildung ist. — Die Pseudomorphose 7 (Schwefelsilber nach Schwefel) stellt sich uns, wenn zu ihrer Darstellung paramorphe Schwefelkrystalle benutzt wurden, als ein eigenthümlicher Fall hin: als eine Pseudomorphose nach einer Paramorphose. In dieser Hinsicht könnte man dieselbe als eine bigene Pseudomorphose betrachten. — Von der Pseudomorphose 8 (Schwefelsilber nach Silber) lässt sich bemerken, dass sie sich unserer oben gegebenen allgemeinen Definition zu entziehen scheint, nach welcher eine Pseudomorphose ein Afterkrystall ist, dessen äussere Form weder seiner chemischen Masse noch seiner inneren Form entspricht. Da nämlich Schwefelsilber und Silber eine gleiche Krystallform haben, so findet hier zwischen äusserer Form und chemischer Masse kein Widerstreit statt, und von dieser Seite sieht es daher aus, als sei ein Afterkrystall von Schwefelsilber nach Silber eine Paramorphose, obwohl demselben andere wesentliche Eigenschaften eines solchen Gebildes abgehen. Obige vorläufige Definition sollte jedoch die Gebiete der Pseudomorphosen und Paramorphosen nur ungefähr von einander trennen; eine schärfere Umgränzung dieser Gebiete erfordert, dass dieser Definition gewisse Prämissen vorausgehen, von denen später die Rede sein wird. Ganz dasselbe gilt von der Pseudomorphose 9 (schwefelsaures Kali nach schwefligsaurem Kali), indem, so weit die Beobachtungen hierüber reichen, beide betreffenden Salze eine gleiche Krystallform besitzen. Endlich gehören in dieser Beziehung auch einige Pseudomorphosen anderer Abtheilungen hierher, namentlich 15 (phos-

phorsaurer Kalk nach phosphorsaurem Bleioxyd), 20 (Schwefelkupfer nach kohlensaurem Kalk)[1]) und 28 (Gyps nach Gyps).

Die Pseudomorphosen 10 bis 16 verdanken ihre Entstehung einer gleichzeitigen Aufnahme und Abgabe von Bestandtheilen, also einem Austausch von Bestandtheilen. Es wurden ausgetauscht: bei 10, Salpetersäure gegen Schwefelsäure; bei 11, Schwefelsäure gegen Kohlensäure; bei 12, Sauerstoff und Schwefelsäure gegen Schwefel; bei 13, Sauerstoff gegen Schwefel; bei 14, Salpetersäure gegen Chromsäure; bei 15, Bleioxyd gegen Kalk; bei 16, Sauerstoff gegen Schwefel. Die Pseudomorphose 12 (Schwefelblei nach schwefelsaurem Bleioxyd) könnte man, wenn die Art ihrer Entstehung nicht bekannt wäre, irrthümlich für eine durch Verlust von Bestandtheilen gebildete halten, nämlich durch directe Reduction von schwefelsaurem Bleioxyd zu Schwefelblei, also durch blosse Abgabe von Sauerstoff. Zu ähnlichen Fehlschlüssen würden in dieser Beziehung die Pseudomorphosen 19, 25, 26 und 27 Veranlassung geben können, so dass wir im Allgemeinen zur Aufstellung des Satzes berechtigt sind: aus der äusseren Form und der chemischen Masse einer Pseudomorphose lässt sich nicht immer mit Sicherheit auf die specielle Bildungsart derselben schliessen; Pseudomorphosen von gleicher äusserer Erscheinung und gleicher chemischer Beschaffenheit können auf verschiedene Weise entstanden sein. Wenn auch dieser Satz bei künstlich dargestellten Pseudomorphosen von keiner besonderen Wichtigkeit ist, so müssen wir ihn um so mehr bei den Pseudomorphosen des Mineralreichs berücksichtigen, deren Bildung nicht unter unseren Augen vor sich ging und nur durch Schlüsse herausgebracht werden kann, die sich auf einen Thatbestand verschiedener Deutbarkeit basiren.

Die Beispiele 17 bis 19 repräsentiren eine besondere Gruppe von Pseudomorphosen. Während die Beispiele 1 bis 16 sich auf Pseudomorphosen beziehen, die in ihrer pseudomorphen Masse einen Theil der Bestandtheile des ursprünglichen Krystalls bewahrten, wurden hier sämmtliche Bestandtheile des ursprünglichen Krystalls gänzlich fortgeführt und gleichzeitig durch neue — wenn auch mitunter theilweise durch chemisch gleiche — Stoffe ersetzt. Solche Pseudomorphosen (wie 17 bis 19) hat man mit der Benennung Verdrängungs-Pseudomorphosen belegt, während man die anderen (1 bis 16) als Umwandlungs-Pseudomorphosen bezeichnete. Wenn sich auch nicht läugnen lässt, dass das Wort „Umwandlung" die bezüglichen Bildungs-Processe — durch Verlust, Aufnahme und Austausch von Bestandtheilen — nicht scharf umfasst, sondern auch auf eine Verdrängung, ja selbst auf eine paramorphe Bildung bezogen werden kann, so dürfte doch kein passenderer Ausdruck dafür zu Gebote stehen. Ueberdies hat sich diese, durch Landgrebe, Blum u. A. in die Wissenschaft eingeführte Benennung ein gewisses Bürgerrecht erworben; und es wäre kein Fortschritt in der naturwissenschaftlichen Kenntniss der Pseudomorphosen zu nennen, wenn es wirklich glücken sollte, hier eine philologische Verbesserung ausfindig zu machen. Dagegen erscheint es wesentlich und nothwendig, zwei Arten von Verdrängungs-

[1]) Insofern Einfach-Schwefelkupfer wahrscheinlich auch eine hexagonale Krystallform besitzt.

Pseudomorphosen zu unterscheiden. In den Beispielen 17 (basisch schwefelsaures Eisenoxyd nach kohlensaurem Kalk) und 18 (basisch salzsaures Kupferoxyd nach kohlensaurem Kalk) beruht der Bildungs-Process derselben auf Differenzen der chemischen Verwandtschaft, während sich die Entstehung der Pseudomorphose 19 (Gyps nach schwefelsaurem Kali) auf Differenzen des chemischen Auflösungsvermögens gründet. Hiergegen liesse sich einwenden, dass der verschiedene Löslichkeitsgrad der Substanzen eigentlich wohl auch eine Aeusserung der chemischen Verwandtschaft sei. Inzwischen sind wir gewohnt, der chemischen Verwandtschaft nur diejenigen Acte zuzuschreiben, welche die Bildung einer in sich abgeschlossenen — terminirten — chemischen Verbindung zur Folge haben. In dem Falle 19 aber stellt sich uns keine solche Verbindung vor Augen; schwefelsaures Kali löste sich als solches auf, und der in dieser Flüssigkeit bereits vorhandene Gyps setzte sich als solcher ab. In Wasser aufgelöste Salze betrachtet man nicht als chemische Verbindungen dieser Salze mit Wasser. — Ferner ist in Betreff der Pseudomorphose 19 zu bemerken, dass dieselbe auch als das Product anderer chemischer Processe, als die eben angeführten, erzeugt werden kann. Sättigt man eine wässerige Auflösung von Kalkerdehydrat, Kalkwasser, mit Gyps und giesst diese Doppellösung auf Krystalle von schwefelsaurem Kali, so werden letztere, wenn auch nur mit unvollkommener Beibehaltung ihrer äusseren Form, ebenfalls in Gyps umgewandelt. Sehr vollkommen aber gelingt diese Afterbildung auf folgende Weise. Man bringt Krystalle von schwefelsaurem Kali in eine fast gesättigte Auflösung von Chlorcalcium. Nach kurzer Zeit fangen die Krystalle an, trübe zu werden, dann aber schreitet die Veränderung nur langsam, jedoch um so vollkommener fort. Ist sie beendet, so bestehen die Krystalle nicht aus reinem Gyps, sondern enthalten auch noch mehr oder weniger Chlorkalium beigemengt, welches sich dadurch fortschaffen lässt, dass man sie längere Zeit unter einer gesättigten Gypssolution aufbewahrt. Während also die Pseudomorphose „Gyps nach schwefelsaurem Kali“ im Falle 19 durch Verdrängung entstand, wurde sie auf die eben angeführte Art durch Austausch von Bestandtheilen (Kali gegen Kalkerde) gebildet, und vermehrt somit unsere Belege für den S. 347 aufgestellten Satz.

Die polygenen Pseudomorphosen (20 bis 28) können wir eintheilen in bigene (20 bis 25, 28), trigene (26) und tetragene Pseudomorphosen (27), indem sich bei denselben respective zwei, drei und vier Bildungsstadien unterscheiden lassen.

Von den bigenen Pseudomorphosen (20 bis 25, 28) ist die Pseudomorphose 20 (Schwefelkupfer nach kohlensaurem Kalk) in ihrem ersten Bildungs-Stadium durch Verdrängung, in ihrem zweiten durch Umwandlung entstanden; denn es bildete sich zuerst basisch salzsaures Kupferoxyd nach kohlensaurem Kalk, und dann Schwefelkupfer nach basisch salzsaurem Kupferoxyd. Es ist diese Pseudomorphose also als eine Combination einer Verdrängungs- und einer Umwandlungs-Pseudomorphose zu betrachten. Dasselbe gilt von den Pseudomorphosen 21 (Schwefeleisen nach kohlensaurem Kalk) und 24 (Eisenoxydhydrat nach kohlensaurem Kalk). Dagegen erblicken wir im Falle 23 (basisch salzsaures Kupferoxyd nach Gyps) das umgekehrte Verhältniss, nämlich die Combination einer Umwand-

lungs- und einer Verdrängungs-Pseudomorphose, indem sich im ersten Bildungsstadium kohlensaurer Kalk nach schwefelsaurem Kalk, und im zweiten basisch salzsaures Kupferoxyd nach kohlensaurem Kalk bildete. Die gleiche Bewandtniss hat es mit dem Falle 25 (basisch schwefelsaures Eisenoxyd nach Gyps). — Die Pseudomorphose 26 (Schwefeleisen nach Gyps) ist trigen, und zwar finden wir bei derselben als erstes Bildungsstadium eine Umwandlungs-, als zweites eine Verdrängungs- und als drittes wieder eine Umwandlungs-Pseudomorphose. — Der Fall 27 (Schwefelkupfer nach schwefelsaurem Kali) giebt uns ein Beispiel einer noch complicirteren, nämlich einer tetragenen Pseudomorphose, da hier zuerst schwefelsaurer Kalk nach schwefelsaurem Kali, dann kohlensaurer Kalk nach schwefelsaurem Kalk, dann basisch salzsaures Kupferoxyd nach kohlensaurem Kalk und endlich Schwefelkupfer nach basisch salzsaurem Kupferoxyd gebildet wurde. Die vier Bildungsstadien sind also in ihrer Aufeinanderfolge: Umwandlung (oder Verdrängung), Umwandlung, Verdrängung, Umwandlung. Wäre uns dieser complicirte Bildungsgang nicht bekannt, so könnten wir uns versucht fühlen, hier einen weit einfacheren anzunehmen, und den Schwefel des Schwefelkupfers mit dem des schwefelsauren Kalis für identisch zu halten. — Die Pseudomorphose 28 (Gyps nach Gyps) bietet uns ein Beispiel einer chemischen Regeneration. Aus Gyps ist kohlensaurer Kalk geworden, und aus diesem wieder Gyps. In chemischer Hinsicht hat diese bigene Pseudomorphose in ihrem ersten Bildungsstadium denselben Schritt vorwärts gethan, den sie in ihrem zweiten rückwärts that, und dergestalt wieder ihre ursprüngliche Beschaffenheit erreicht. Ihre innere Form jedoch ist dadurch nicht wieder zur ursprünglichen geworden, sondern verräth uns durch physische Merkmale einen Hergang, den ihre äussere Form und chemische Beschaffenheit vergebens zu verläugnen streben. Wir könnten uns auch verleiten lassen, ein solches Gebilde für eine Paramorphose zu halten, wenn sich beweisen liesse, dass der Gyps dimorph sei, und dass die aggregirten Gypsartikel die zweite dieser Formen an sich trügen. Dennoch aber könnte auch in solchem Falle hier von keiner wahren Paramorphose, sondern nur von einer Pseudo-Paramorphose[1]) die Rede sein.

Bei der Bildung sämmtlicher, im Vorhergehenden von uns näher betrachteten Pseudomorphosen (1 bis 28) tritt ein Umstand hervor, welcher diese Gebilde, den Paramorphosen gegenüber, mit besonderer Schärfe charakterisirt. Die chemische Veränderung, durch welche die Pseudomorphosen aus den betreffenden ursprünglichen Krystallen entstanden, lässt sich als eine Molekül-Wanderung bezeichnen; die physische Veränderung aber, welche normale Krystalle zu Paramorphosen umbildete, besteht in einer blossen Molekül-Umsetzung. Während die Molekül-Wanderung offene Wege für eine Stoffbewegung im grösseren Raume erfordert, bedarf es zur Molekül-Umsetzung bloss einer Gruppirungs-Veränderung benachbarter Moleküle, also nur einer Molekül-Bewegung im kleinsten Raume (innerhalb der Molekular-Abstände). In der Regel überschreitet die Molekül-Wanderung die Gränzen des ursprünglichen Krystalls, und es

[1]) Dieses Handwörterbuch erste Aufl. Bd. VI, S. 64. — „Der Paramorphismus" S. 22 u. 23.

bedarf daher solchenfalls einer ungehinderten Communication zwischen der Krystallmasse und ihrer Umgebung. Doch giebt es Ausnahmen, in welchen sich die Stoffwanderung bei der Bildung einer Pseudomorphose nicht über ihre Contouren hinaus erstreckt, oder wenigstens nicht nothwendig zu erstrecken braucht. Umgiebt man z. B. einen Krystall des fünffach gewässerten essigsauren Kupferoxyds mit einer sich eng an seine Contouren anschmiegenden hermetischen Hülle, und erhitzt ihn darauf bis zu 30° bis 35° C. (man sehe oben Beispiel 3), so besteht er nun aus einem Aggregate kleiner Krystalle des einfach gewässerten essigsauren Kupferoxyds, zwischen welchen das ausgeschiedene Wasser mechanisch eingemengt liegt, ohne dass etwas davon die Gränzen des ursprünglichen Krystalls überschritten hätte. Die meisten Umwandlungs-Pseudomorphosen, durch Verlust von Bestandtheilen gebildet, können zu analogen Beispielen benutzt werden, nämlich fast alle diejenigen, welche durch erhöhte Temperatur und dadurch veranlasstes Ausscheiden und Entweichen eines ihrer Bestandtheile gebildet werden; man braucht nur diese Ausscheidung herbeizuführen, die Entweichung aber künstlich zu verhindern. Wir müssen diese eigenthümliche Bildungsart, so gezwungen sie auch erscheint, gleichwohl im Auge behalten, da sie Aftergebilde hervorruft, welche ihre Eigenschaften als Pseudomorphosen versteckt an sich tragen und mit Paramorphosen verwechselt werden können. Besonders ist dies der Fall, wenn uns bei solchen Pseudomorphosen der specielle Hergang ihrer Entstehung — wie bei fast allen Pseudomorphosen des Mineralreiches — nicht direct bekannt ist. Und gerade im Mineralreiche finden sich die Bedingungen zur Bildung dieser anscheinenden Pseudomorphosen (die man, nebst anderen ähnlichen als Pseudo-Paramorphosen [1]) bezeichnen könnte) weit leichter erfüllt als in unseren chemischen Laboratorien.

Die gesammten Erfahrungs-Resultate, welche wir im Vorhergehenden aus einer Reihe von Beispielen ableiteten, lassen sich, ihrem Hauptinhalte nach, durch folgende Thesen ausdrücken.

§. 1. Eine Pseudomorphose ist ein krystallähnliches Gebilde, dadurch entstanden, dass die Masse eines Krystalls chemisch und, in Folge davon, gleichzeitig die innere Form desselben physisch verändert wurde, während seine äussere Form unverändert oder doch erkennbar blieb. Letztere kann also weder der veränderten inneren Form, noch — mit Ausnahme des Falles, wo die ursprüngliche Substanz isomorph mit der neugebildeten ist [2]) — der veränderten Masse in der Weise entsprechen, wie dies bei normalen Krystallen erfahrungsmässig stattfindet. (Eine Paramorphose ist ein krystallähnliches Gebilde, aus einem Krystalle einer dimorphen Substanz dadurch entstanden, dass dessen physisch veränderte — chemisch aber unveränderte — Masse ihre ursprüngliche innere Form in die zweite mögliche umsetzte, während ihre äussere Form unverändert oder doch erkennbar blieb. Letztere entspricht also nicht mehr der veränderten inneren Form, wohl aber der chemisch unverändert gebliebenen Masse.)

---

[1]) Dieses Handwörterbuch erste Aufl. Bd. VI, S. 59 u. 60. — „Der Paramorphismus" S. 14 u. 15. — [2]) Man sehe oben das Beispiel 8, und was S. 346 darüber gesagt wurde.

§. 2. Der Act der chemischen Veränderung, durch welchen eine Pseudomorphose gebildet wird, äussert sich stets durch eine — fast immer die Gränzen des ursprünglichen Krystalls überschreitende — Molekül-Wanderung. Fast alle Pseudomorphosen mussten daher bei ihrer Entstehung so placirt sein, dass eine — durch Flüssigkeiten oder Gase vermittelte — Stoffbewegung aus ihnen und in sie möglich war. (Der Act der physischen Veränderung, welcher eine Paramorphose hervorruft, äussert sich dagegen nur durch eine, im kleinsten Raume stattfindende Molekül-Umsetzung. Eine Paramorphose konnte sich daher bilden, selbst wenn jede Stoffbewegung aus ihr und in sie unmöglich war.)

§. 3. Die Pseudomorphosen-Bildung an einem Krystall beginnt zunächst an den der betreffenden chemischen Einwirkung am meisten ausgesetzten Stellen, schreitet also von aussen nach innen, d. h. — bei einer nicht zerklüfteten Masse — von der Oberfläche des Krystalls nach seinem Centrum fort. Je weiter die chemische Veränderung nach innen dringt, desto langsamer geht sie vor sich, weil die bereits gebildete äussere pseudomorphe Schicht das Fortschreiten der chemischen Einwirkung um so mehr erschwert, je dicker dieselbe schon geworden ist. (Die Paramorphosen-Bildung beginnt zunächst an den, der betreffenden physischen Einwirkung am meisten ausgesetzten Stellen des Krystalls, braucht aber nicht nothwendig von der Oberfläche eines Krystalls nach seinem Centrum fortzuschreiten, sondern kann sogar eine entgegengesetzte Richtung einschlagen. Eine bereits gebildete äussere paramorphe Schicht erschwert das Fortschreiten jener physischen Einwirkung in keiner Weise.)

§. 4. Alle Pseudomorphosen haben eine — durch ihre Bildungsart veranlasste — mikrokrystallinische oder, mitunter vielleicht, amorphe Masse. In Folge davon sind sie undurchsichtig oder höchstens durchscheinend, oft auch glanzlos oder schwach glänzend, und niemals entspricht ihr optisches Verhalten dem eines normalen Krystall-Individuums. (In Bezug auf diese physischen Charaktere stimmen Pseudomorphosen und Paramorphosen mit einander überein.)

§. 5. Nach der verschiedenen Art ihrer Bildung kann man die Pseudomorphosen eintheilen in:

1) Monogene Pseudomorphosen.

a) Umwandlungs-Pseudomorphosen
- α) durch Verlust von Bestandtheilen,
- β) durch Aufnahme von Bestandtheilen,
- γ) durch Austausch von Bestandtheilen;

b) Verdrängungs-Pseudomorphosen
- α) durch Differenzen in der chemischen Verwandtschaft,
- β) durch Differenzen im Löslichkeits-Vermögen.

2) Polygene Pseudomorphosen.

a) Bigene Pseudomorphosen,
b) Trigene Pseudomorphosen,
c) Tetragene Pseudomorphosen.

Umwandlungs- und Verdrängungs-Pseudomorphosen unterscheiden sich dadurch von einander, dass die Bestandtheile der ursprünglichen Substanz bei ersteren theilweise oder ganz zur chemischen Bildung

der Pseudomorphose verwendet, bei letzteren dagegen vollständig fortgeführt und gleichzeitig durch neue Substanz ersetzt wurden.

§. 6. Die morphologische und chemische Beschaffenheit einer Pseudomorphose berechtigt zu keinen entscheidenden Schlüssen auf die specielle Bildungsart derselben. Pseudomorphosen von gleicher morphologischer und chemischer Beschaffenheit können auf ganz verschiedene Weise entstanden sein, und daher — in Bezug auf die in §. 5 gegebene Classification — zu verschiedenen Abtheilungen gehören. Hieraus folgt, dass eine Classification der Pseudomorphosen, wenn sie uns die wesentliche Verschiedenheit dieser Gebilde vor Augen stellen soll, nothwendigerweise auf den Bildungshergang begründet sein muss; dass dagegen eine Classification der Pseudomorphosen, welche bloss auf das Bildungsproduct (die gegenwärtige morphologische und chemische Beschaffenheit) Rücksicht nimmt, Irrthümern nicht entgehen kann.

B. Natürlich vorkommende Mineral-Pseudomorphosen.

Während die Bildung der künstlich erzeugten Pseudomorphosen — von uns selbst hervorgerufen — unter unseren Augen vorging, kommen wir bei den meisten Pseudomorphosen des Mineralreichs *post festum*. Sie sind die Erzeugnisse längst beendeter Processe, und ihr Bildungshergang scheint für uns ein fehlendes Blatt in der Geschichte der Natur zu sein. Doch ganz so schlimm ist es nicht. Jene Processe hinterliessen in der festen Erdrinde oftmals Spuren, aus welchen wir Schlüsse auf den Bildungshergang ziehen können. Jedenfalls aber befinden wir uns hierbei auf einem sehr schwierigen Terrain, welches es rathsam macht, dass wir unsere schärfste Brille aufsetzen, schrittweise vom Bekannten zum Unbekannten übergehen, alle Sprünge und unmotivirten Voraussetzungen aber klüglich vermeiden. Indem wir solcher Regeln der Vorsicht eingedenk sind und zugleich berücksichtigen, dass keine gründliche Classification der Pseudomorphosen des Mineralreichs möglich ist, bevor wir den verschiedenen Bildungshergang derselben erforscht haben: so sind wir genöthigt, uns zunächst eine genaue Kenntniss des von diesen Bildungsprocessen noch vorhandenen Thatbestandes zu verschaffen. In dieser Hinsicht wird unsere Beobachtung auf die Erfüllung folgender drei Forderungen hingewiesen.

Erste Forderung. Die genaue Bestimmung der äusseren Form der — wirklichen oder vermeintlichen — Pseudomorphose, und Vergleichung derselben mit der Form gleich oder ähnlich krystallisirter Mineralien, um darauf Schlüsse zu basiren, welchem bestimmten Minerale jene Pseudogestalt möglicherweise angehört haben mag.

Zweite Forderung. Die gründliche chemische und physische Untersuchung der Masse der Pseudomorphose, wodurch wir fernere Anhaltspunkte gewinnen, um die bereits gezogenen Schlüsse auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Dritte Forderung. Die sorgfältigste Ermittelung der Verhältnisse *in situ*, d. h. der gesammten nächsten näheren Mineralumgebung der Pseudomorphose, was sich mitunter selbst auf ausgedehntere geognostische Verhältnisse erstrecken kann, und zum Zwecke hat, den Veranlassungen und Wegen der Stoffwanderung nachzuspüren, als deren Erzeugnisse die Pseudomorphose zu betrachten ist.

Diesen drei Forderungen hat man bisher nicht in genügendem Maasse Rechnung getragen. Die erste derselben wurde mitunter auf blosse ungefähre Aehnlichkeiten beschränkt, die zweite wurde oft gar nicht erfüllt und die dritte ebenso wenig beachtet. Mit einer so mangelhaften Kenntniss — wirklicher oder vermeintlicher — pseudomorpher Gebilde hat man sich gleichwohl getrost an eine Classification derselben begeben, die denn nicht verfehlen konnte einem Felde zu gleichen, von dem es schwer zu beurtheilen ist, ob mehr Korn oder mehr Unkraut darauf wächst. In der That können die bisher aufgestellten Systeme der Pseudomorphosen des Mineralreichs grösstentheils nur dazu dienen, einen Ueberblick des gesammten bunten Materials zu gewähren, und auf diese Weise künftigen Forschern einen Complex von Gegenständen zur bequemen Auswahl hinzustellen.

Unmöglich können wir uns daher unterfangen, hier mit derselben Sicherheit die Pseudomorphosen des Mineralreichs classificiren zu wollen, wie dies im vorigen Abschnitt in Bezug auf die künstlich erzeugten Pseudomorphosen geschah. Nur das sind wir vorauszusetzen berechtigt, dass im Mineralreiche Pseudomorphosen vorkommen, welche ganz analog den künstlich erzeugten gebildet wurden. Die Erfahrung hat dies vollkommen bestätigt. Eine mehr als gewagte Annahme aber wäre es, wenn wir voraussetzen wollten: die Natur habe bei der Bildung von Pseudomorphosen, und überhaupt von Afterkrystallen, niemals andere Wege eingeschlagen als die, welche bei den künstlich dargestellten pseudomorphen Gebilden von uns nachgewiesen wurden.

Blum, in seinem bekannten und in mancher Beziehung sehr verdienstvollen Werke [1]) bringt die Pseudomorphosen des Mineralreichs in zwei Haupt-Abtheilungen: Umwandlungs- und Verdrängungs-Pseudomorphosen. Die ersteren theilt er, in Uebereinstimmung mit fast allen Forschern, in jene auch von uns angenommenen drei Classen, wie sie im vorigen Abschnitte (§. 5) angegeben wurden; die letzteren dagegen unterwirft er keiner weiteren Eintheilung. Er beachtet also weder den Unterschied zwischen einer monogenen und einer polygenen Pseudomorphose, noch die Verschiedenheit, welche wir in der Bildung der Verdrängungs-Pseudomorphosen nachgewiesen haben. Dies sind aber nicht die einzigen Abweichungen zwischen Blum's Classification und dem Sachverhalte der Natur; denn letztere hat, wie wir dies soeben erkannten, höchst wahrscheinlich so manches Aftergebilde hervorgerufen, welches nicht bloss ausserhalb Blum's, sondern vielleicht auch ausserhalb unserem Systeme steht. Indem also Blum sämmtliche bis dahin bekannte Pseudomorphosen — in Summa 263 — in den vier Fächern seines Systems unterbringt, ohne dass auch nur ein Schwänzlein übrig bleibt, lässt sich mit grösster Sicherheit schliessen: dass in einem solchen Fache Manches stecken mag, was nicht dahin gehört, und Manches nicht darin steckt, was dahin gehört. Eine scharfe Sichtung dieses heterogenen Stoffes liegt weder in unserer Aufgabe, noch steht sie einstweilen in unserem Vermögen. Wir müssen uns grösstentheils damit begnügen, diejenigen Pseudomorphosen herauszusuchen, welche mit mehr oder weniger Wahrscheinlichkeit wirklich in jene von Blum und anderen Forschern ihnen angewiesenen Fächer gehören.

[1]) Die Pseudomorphosen des Mineralreichs, nebst zwei Nachträgen.

I. Durch Verlust von Bestandtheilen erzeugte Umwandlungs-Pseudomorphosen.

Als solche können vor der Hand betrachtet werden:

1) Kalkspath nach Gaylüssit ($\dot{Ca}\ddot{C}$ nach $\dot{Ca}\ddot{C} + \dot{Na}\ddot{C} + 5\dot{H}$)[1],

2) Quarz nach Heulandit ($\dddot{Si}$ nach $\dot{Ca}\dddot{Si} + \dddot{Al}\dddot{Si}^3 + 5\dot{H}$),

3) Quarz nach Stilbit ($\dddot{Si}$ nach $\dot{Ca}\dddot{Si} + \dddot{Al}\dddot{Si} + 6\dot{H}$),

4) Gediegen Antimon nach Antimonblüthe (Sb nach $\dddot{Sb}$),

5) Willemit nach Kieselzinkerz ($\dot{Zn}^3\dddot{Si}$ nach $2\dot{Zn}^3\dddot{Si} + 3\dot{H}$),

6) Bleiglanz nach Bournonit (Pb' nach $2(Pb' + Cu'^3)Sb'''$),

7) Federerz nach Plagionit ($Pb'^4Sb'''^2$ nach $Pb'^4Sb'''^3$),

8) Gediegen Kupfer nach Rothkupfererz (Cu nach $\dot{Cu}$),

9) Kupferglanz nach Kupferkies (Cu' nach $Cu'Fe'''$),

10) Gediegen Silber nach Bromsilber (Ag nach Ag Br),

11) Silberglanz nach Rothgültigerz (Ag' nach Ag'^3Sb''', As''').

Fast alle diese Pseudomorphosen lassen sich aus den betreffenden ursprünglichen Mineralien auch künstlich darstellen. Die Pseudomorphose 1 erhält man aus dem Gaylüssit durch Erhitzen bis zum Austreiben seines Wassergehaltes und darauf folgendes Auslaugen; die Pseudomorphosen 4, 8 und 10 durch reducirende Behandlung mit Wasserstoffgas; die Pseudomorphose 5 durch blosses Erhitzen; die Pseudomorphosen 6, 11 und vielleicht auch 7 durch Digeriren mit Schwefelammonium oder Schwefelkalium. Natürlich aber ist es dadurch nicht erwiesen, dass diese Pseudomorphosen von der Natur genau auf diese Weise gebildet wurden. Bei den Pseudomorphosen 2, 3 und 10 scheint es einer fortgesetzten Beobachtung zu bedürfen, um es ganz ausser Zweifel zu stellen, dass sie hierher gehören.

Blum führt noch drei andere Gebilde an, welche seiner Meinung nach durch Verlust von Bestandtheilen hervorgerufene Umwandlungs-Pseudomorphosen sind, nämlich:

a) Disthen nach Andalusit,
b) Epidot nach Granat,
c) Speckstein nach Hornblende.

Von *a* ist nachgewiesen worden, dass dieses Gebilde mit grösserer Wahrscheinlichkeit als eine Paramorphose zu betrachten ist[2]; *b* aber dürfte ein Aftergebilde sein, welches sowohl ausserhalb dem Gebiete der Pseudomorphosen als dem der Paramorphosen steht. Was Blum bei *c* Speckstein nennt, ist keiner näheren — wie es scheint, sogar nicht einmal einer ungefähren qualitativen — chemischen Untersuchung unterworfen worden. Dabei glaubt Blum, dass der Speckstein eine Verbindung $MgO \cdot SiO_3$ sei. Ein Mineral von solcher Zusammensetzung hat man bisher nirgends in der Natur angetroffen[3].

---

[1]) Auf den besonderen Wunsch des Herrn Verfassers ist wegen leichterer Uebersichtlichkeit und grösserer Kürze in diesem Artikel ausnahmsweise die Zusammensetzung der Mineralien durch die bei den Mineralogen gebräuchlichen Berzelius'schen Formeln angegeben.

[2]) Pogg. Annal. Bd. XCI, S. 399. — [3]) Ebendas. Bd. LXXXIV, S. 321.

II. Durch Aufnahme von Bestandtheilen erzeugte Umwandlungs-Pseudomorphosen.

1) Gyps nach Anhydrit ($\dot{Ca}\dddot{S} + 2\dot{H}$ nach $\dot{Ca}\dddot{S}$),
2) Antimonblüthe nach gediegen Antimon ($\dddot{Sb}$ nach Sb),
3) Uranocker nach Uranpecherz ($\ddot{\bar{U}}\dot{H}^x$ nach $\ddot{\bar{U}}\dot{U}$),
4) Bleivitriol nach Bleiglanz ($\dot{Pb}\dddot{S}$ nach Pb S),
5) Eisenoxyd nach Magneteisen ($\ddot{\bar{Fe}}$ nach $\ddot{\bar{Fe}}\dot{Fe}$),
6) Brauneisenstein nach Eisenglanz ($\ddot{\bar{Fe}}\dot{H}$ nach $\ddot{\bar{Fe}}$),
7) Malachit nach Rothkupfererz ($\dot{Cu}\ddot{C} + \dot{Cu}\dot{H}$ nach $\dot{\bar{Cu}}$),
8) Kupferlasur nach Rothkupfererz ($2\dot{Cu}\ddot{C} + \dot{Cu}\dot{H}$ nach $\dot{\bar{Cu}}$).

Diese 8 Pseudomorphosen nehmen wohl unzweifelhaft mit Recht die ihnen hier angewiesene Stellung ein. Nur bei der Pseudomorphose 3 liesse sich bemerken, dass dieselbe eigentlich nicht bloss durch Aufnahme, sondern zugleich auch durch Verlust von — allerdings nicht gerade wesentlichen — Bestandtheilen gebildet wurde.

Dagegen müssen wir uns sträuben, folgende drei Aftergebilde, die Blum ebenfalls hierherrechnet, ohne Weiteres als Pseudomorphosen dieser Art anzuerkennen.

a) Glimmer nach Pinit,
b) Buntkupfererz nach Kupferglanz,
c) Kupferkies nach Kupferglanz.

Was *a* betrifft, so wäre zunächst erst abzuwarten, was die — bisher nicht angestellte — Analyse des betreffenden Glimmers für ein Resultat geben wird; und demnächst müsste man Gewissheit darüber zu erlangen suchen, als was der Pinit chemischerseits eigentlich zu betrachten ist. Darauf könnte man die äussere Erscheinung und das ganze Vorkommen dieses Aftergebildes nochmals recht genau studiren, und würde sich dann vielleicht überzeugen, dass dasselbe gar nicht in diese Classe gehört. Auch bei *b* und *c*, nach der durch Blum davon gegebenen Beschreibung, finden Umstände statt, die wohl geeignet sind, einen genauen Beobachter stutzig zu machen.

III. Durch Austausch von Bestandtheilen erzeugte Umwandlungs-Pseudomorphosen.

Von den 119 Aftergebilden, welche Blum in diese Abtheilung bringt, können wir höchstens etwa die folgenden 60 als unverdächtig passiren lassen.

1) Schwerspath nach Witherit ($\dot{Ba}\dddot{S}$ nach $\dot{Ba}\ddot{C}$),
2) Schwerspath nach Baryto-Calcit ($\dot{Ba}\dddot{S}$ nach $\dot{Ba}\ddot{C} + \dot{Ca}\ddot{C}$),
3) Witherith nach Schwerspath ($\dot{Ba}\ddot{C}$ nach $\dot{Ba}\dddot{S}$),
4) Flussspath nach Kalkspath ($Ca\,F$ nach $\dot{Ca}\ddot{C}$),
5) Gyps nach Kalkspath ($\dot{Ca}\dddot{S} + 2\dot{H}$ nach $\dot{Ca}\ddot{C}$),
6) Kalkspath nach Anhydrit ($\dot{Ca}\ddot{C}$ nach $\dot{Ca}\dddot{S}$),
7) Kalkspath nach Gyps ($\dot{Ca}\ddot{C}$ nach $\dot{Ca}\dddot{S} + 2\dot{H}$),
8) Bitterspath nach Kalkspath ($\dot{Ca}\ddot{C} + \dot{Mg}\ddot{C}$ nach $\dot{Ca}\ddot{C}$),
9) Opal nach Augit ($\dddot{Si}\dot{H}^x$ nach $\dot{R}^3\dddot{Si}^2$),
10) Cimolit nach Augit ($\ddot{\bar{Al}}\dddot{Si}^3 + x\dot{H}$ nach $\dot{R}^3\dddot{Si}^2$),

11) Kaolin nach Feldspath ($\dddot{\overline{Al}}^3\dddot{Si}^4 + 6\dot{\overline{H}}$ nach $\dot{K}\dddot{Si} + \dddot{\overline{Al}}\dddot{Si}^3$),

12) Kaolin nach Porcellanspath ($\dddot{\overline{Al}}^2\dddot{Si}^3 + 6\dot{\overline{H}}$ nach $\dot{R}^3\dddot{Si}^2 + 2\dddot{\overline{R}}\dddot{Si}$),

13) Kaolin [1]) nach Leuzit ($\dddot{\overline{Al}}^3\dddot{Si}^4 + 6\dot{\overline{H}}$ nach $\dot{K}^3\dddot{Si}^2 + 3\dddot{\overline{Al}}\dddot{Si}^2$),

14) Feldspath nach Laumontit ($\dot{R}\dddot{Si} + \dddot{\overline{Al}}\dddot{Si}^3$ nach $\dot{C}a^3\dddot{Si}^2 + 3\dddot{\overline{Al}}\dddot{Si}^2 + 12\dot{\overline{H}}$),

15) Feldspath nach Leuzit ($\dot{R}\dddot{Si} + \dddot{\overline{Al}}\dddot{Si}^3$ nach $\dot{K}^3\dddot{Si}^2 + 3\dddot{\overline{Al}}\dddot{Si}^2$),

16) Prehnit nach Analzim ($\dot{C}a^2\dddot{Si} + \dddot{\overline{Al}}\dddot{Si} + \dot{\overline{H}}$ nach $\dot{N}a^3\dddot{Si}^2 + 3\dddot{\overline{Al}}\dddot{Si}^2 + 8\dot{\overline{H}}$),

17) Prehnit nach Natrolith ($\dot{C}a^2\dddot{Si} + \dddot{\overline{Al}}\dddot{Si} + \dot{\overline{H}}$ nach $\dot{N}a\dddot{Si} + \dddot{\overline{Al}}\dddot{Si} + 2\dot{\overline{H}}$),

18) Prehnit nach Laumontit ($\dot{C}a^2\dddot{Si} + \dddot{\overline{Al}}\dddot{Si} + \dot{\overline{H}}$ nach $\dot{C}a^3\dddot{Si}^2 + 3\dddot{\overline{Al}}\dddot{Si}^2 + 12\dot{\overline{H}}$),

19) Prehnit nach Leonhardit ($\dot{C}a^2\dddot{Si} + \dddot{\overline{Al}}\dddot{Si} + \dot{\overline{H}}$ nach $3\dot{C}a\dddot{Si} + 4\dddot{\overline{Al}}\dddot{Si}^2 + 15\dot{\overline{H}}$),

20) Pyrolusit nach Manganit ($\ddot{Mn}$ nach $\dddot{\overline{Mn}} + \dot{\overline{H}}$),

21) Hausmannit nach Manganit ($\dot{Mn}\dddot{\overline{Mn}}$ nach $\dddot{\overline{Mn}} + \dot{\overline{H}}$),

22) Antimonblüthe nach Antimonglanz ($\dddot{\overline{Sb}}$ nach $\overset{\prime\prime\prime}{\overline{Sb}}$),

23) Stiblith nach Antimonglanz ($\ddot{Sb} + x\dot{\overline{H}}$ nach $\overset{\prime\prime\prime}{\overline{Sb}}$),

24) Antimonblende nach Antimonglanz ($2\overset{\prime\prime\prime}{\overline{Sb}} + \dddot{\overline{Sb}}$ nach $\overset{\prime\prime\prime}{\overline{Sb}}$),

25) Scheelit nach Wolframit ($\dot{C}a\dddot{W}$ nach $\left.\begin{matrix}\dot{F}e\\ \dot{M}n\end{matrix}\right\}\dddot{W}$),

26) Wismuthocker nach Nadelerz ($\dddot{\overline{Bi}}$ nach $\overset{\prime}{P}b^4\overset{\prime\prime\prime}{\overline{Bi}} + \overset{\prime}{\overline{Cu}}^2\overset{\prime\prime\prime}{\overline{Bi}}$),

27) Bleiglanz nach Pyromorphit ($\overset{\prime}{P}b$ nach $3\dot{P}b^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}} + Pb\overline{Cl}$),

28) Pyromorphit nach Bleiglanz ($3\dot{P}b^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}} + Pb\overline{Cl}$ nach $\overset{\prime}{P}b$),

29) Pyromorphit nach Weissbleierz ($3\dot{P}b^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}} + Pb\overline{Cl}$ nach $\dot{P}b\ddot{C}$),

30) Weissbleierz nach Bleiglanz ($\dot{P}b\ddot{C}$ nach $\overset{\prime}{P}b$),

31) Weissbleierz nach Bleivitriol ($\dot{P}b\ddot{C}$ nach $\dot{P}b\dddot{S}$),

32) Weissbleierz nach Bleihornerz ($\dot{P}b\ddot{C}$ nach $Pb\overline{Cl} + \dot{P}b\ddot{C}$),

33) Weissbleierz nach Leadhillit ($\dot{P}b\ddot{C}$ nach $3\dot{P}b\ddot{C} + \dot{P}b\dddot{S}$),

34) Weissbleierz nach Kupferbleivitriol ($\dot{P}b\ddot{C}$ nach $\dot{P}b\dddot{S} + \dot{C}u\dot{\overline{H}}$),

35) Molybdänsaures Bleioxyd nach Bleiglanz ($\dot{P}b\dddot{Mo}$ nach $\overset{\prime}{P}b$),

36) Eisenoxyd nach Schwefelkies ($\dddot{\overline{Fe}}$ nach $\overset{\prime\prime}{F}e$),

37) Eisenoxyd nach Eisenspath ($\dddot{\overline{Fe}}$ nach $\dot{F}e\ddot{C}$),

38) Brauneisenstein nach Ankerit ($2\dddot{\overline{Fe}} + 3\dot{\overline{H}}$ nach $\left.\begin{matrix}\dot{C}a\\ \dot{M}g\\ \dot{F}e\end{matrix}\right\}\ddot{C}$),

39) Göthit nach Schwefelkies ($\dddot{\overline{Fe}}$ nach $\overset{\prime\prime}{F}e$),

40) Brauneisenstein nach Schwefelkies ($2\dddot{\overline{Fe}} + 3\dot{\overline{H}}$ nach $\overset{\prime\prime}{F}e$),

41) Brauneisenstein nach Strahlkies ($2\dddot{\overline{Fe}} + 3\dot{\overline{H}}$ nach $\overset{\prime\prime}{F}e$),

---

[1]) Dass dieser Kaolin die Zusammensetzung des gewöhnlichen hat, ist zu bezweifeln.

42) Stilpnosiderit nach Vivianit ($\dddot{\bar{Fe}} + \dot{\bar{H}}$ nach $(\dot{Fe})^{3}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$),
43) Brauneisenstein nach Skorodit ($2\,\dddot{\bar{Fe}} + 3\,\dot{\bar{H}}$ nach $\dddot{\bar{Fe}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{As}} + 4\,\dot{\bar{H}}$),
44) Brauneisenstein nach Würfelerz ($2\,\dddot{\bar{Fe}} + 3\,\dot{\bar{H}}$ nach $\dddot{\bar{Fe}}^{4}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{As}}^{3} + x\,\dot{\bar{H}}$),
45) Brauneisenstein nach Eisenspath ($2\,\dddot{\bar{Fe}} + 3\,\dot{\bar{H}}$ nach $\dot{Fe}\ddot{C}$),
46) Schwefelkies nach Arsenkies ($\overset{\prime\prime}{Fe}$ nach $\overset{\prime\prime}{Fe} + Fe\bar{As}^{2}$),
47) Schwefelkies [1]) nach Kupferkies ($\overset{\prime\prime}{Fe}$ nach $\overset{\prime}{\bar{Cu}}\overset{\prime\prime\prime}{\bar{Fe}}$),
48) Eisenvitriol nach Schwefelkies ($\dot{Fe}\dddot{S} + 7\,\dot{\bar{H}}$ nach $\overset{\prime\prime}{Fe}$),
49) Kakoxen nach Eisenspath ($\dddot{\bar{Fe}}^{2}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$ nach $\dot{Fe}\ddot{C}$),
50) Grünerde nach Augit ($\dddot{Si}$, $\dddot{\bar{Al}}$, $\dddot{\bar{Fe}}$, $\dot{\bar{H}}$ nach $\dot{R}^{3}\dddot{Si}^{2}$),
51) Kobaltblüthe nach Speiskobalt ($\dot{Co}^{3}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + 8\,\dot{\bar{H}}$ nach $Co\,As$),
52) Kupferschwärze nach Kupferglanz ($\dot{Cu}$ nach $\overset{\prime}{\bar{Cu}}$),
53) Kupferpecherz nach Kupferkies ($\dot{Cu}$, $\dddot{\bar{Fe}}$, $\dot{\bar{H}}$ nach $\overset{\prime}{\bar{Cu}}\overset{\prime\prime\prime}{\bar{Fe}}$),
54) Kupferpecherz nach Fahlerz $\left(\dot{Cu},\ \dddot{\bar{Fe}},\ \dot{\bar{H}} \text{ nach } \overset{\prime}{R}^{4} \begin{Bmatrix} \overset{\prime\prime\prime}{\bar{Sb}} \\ \overset{\prime\prime\prime}{\bar{As}} \end{Bmatrix}\right)$,
55) Kupferindig nach Kupferkies ($Cu\,S$ nach $\overset{\prime}{\bar{Cu}}\overset{\prime\prime\prime}{\bar{Fe}}$),
56) Malachit nach Kupferlasur ($\dot{Cu}\ddot{C} + \dot{Cu}\dot{\bar{H}}$ nach $2\,\dot{Cu}\ddot{C} + \dot{Cu}\dot{\bar{H}}$),
57) Malachit nach Kupferkies ($\dot{Cu}\ddot{C} + \dot{Cu}\dot{\bar{H}}$ nach $\overset{\prime}{\bar{Cu}}\overset{\prime\prime\prime}{\bar{Fe}}$),
58) Malachit nach Fahlerz $\left(\dot{Cu}\ddot{C} + \dot{Cu}\dot{\bar{H}} \text{ nach } \overset{\prime}{R}^{4} \begin{Bmatrix} \overset{\prime\prime\prime}{\bar{Sb}} \\ \overset{\prime\prime\prime}{\bar{As}} \end{Bmatrix}\right)$,
59) Kupferlasur nach Fahlerz $\left(2\,\dot{Cu}\ddot{C} + \dot{Cu}\dot{\bar{H}} \text{ nach } \overset{\prime}{R}^{4} \begin{Bmatrix} \overset{\prime\prime\prime}{\bar{Sb}} \\ \overset{\prime\prime\prime}{\bar{As}} \end{Bmatrix}\right)$,
60) Kupferkies nach Fahlerz [2]) $\left(\overset{\prime}{\bar{Cu}}\overset{\prime\prime\prime}{\bar{Fe}} \text{ nach } \overset{\prime}{R}^{4} \begin{Bmatrix} \overset{\prime\prime\prime}{\bar{Sb}} \\ \overset{\prime\prime\prime}{\bar{As}} \end{Bmatrix}\right)$.

Doch selbst von mehreren dieser, als unverdächtig erscheinenden Pseudomorphosen ist es wünschenswerth, dass fortgesetzte Beobachtungen ihre Natur völlig ausser Zweifel stellen mögen. Durchaus nothwendig ist dies aber in Bezug auf die meisten der folgenden.

a) Chalcedon nach Datolith,
b) Jaspis nach Hornblende,
c) Steinmark nach Topas,
d) Steinmark nach Feldspath,
e) Steinmark nach Nephelin,
f) Glimmer nach Andalusit,
g) Glimmer nach Disthen,
h) Glimmer nach Feldspath,
i) Pinit und Glimmer nach Labrador,
k) Pinit und Glimmer nach Nephelin,
l) Glimmer nach Wernerit,
m) Glimmer nach Turmalin,
n) Pinit und Glimmer nach Hornblende,
o) Glimmer nach Cordierit,
p) Glimmer nach Quarz und Beryll,
q) Mesotyp nach Nephelin,
r) Wernerit und Granat nach Idokras,
s) Wernerit nach Epidot,
t) Epidot nach Wernerit,
u) Turmalin nach Feldspath,
v) Talk nach Magnesitspath,
w) Talk nach Chiastolith,
x) Talk nach Disthen,

---

[1]) Nebst Kupferschwärze. — [2]) Nach Volger's sehr guter Beobachtung und Beschreibung; Pogg. Annal. Bd. LXXIV, S. 25.

y) Talk nach Couzeranit,
z) Talk nach Feldspath,
a') Talk nach Pyrop,
b') Speckstein nach Bitterspath,
c') Speckstein nach Spinell,
d') Speckstein nach Quarz,
e') Speckstein nach Andalusit,
f') Speckstein nach Chiastolith,
g') Speckstein nach Topas,
h') Speckstein nach Feldspath,
i') Speckstein nach Glimmer,
k') Speckstein nach Wernerit,
l') Speckstein nach Turmalin,
m') Speckstein nach Staurolith,
n') Speckstein nach Granat,
o') Speckstein nach Idokras,
p') Speckstein nach Augit,
q') Serpentin nach Spinell,
r') Serpentin nach Glimmer,
s') Serpentin nach Granat,
t') Serpentin nach Augit,
u') Serpentin nach Hornblende,
v') Serpentin nach Olivin,
w') Serpentin nach Chondrodit,
x') Villarsit nach Olivin,
y') Hornblende nach Augit,
z') Chlorit nach Feldspath,
a'') Chlorit nach Granat,
b'') Chlorit nach Hornblende,
c'') Mennige nach Bleiglanz,
d'') Mennige nach Weissbleierz,
e'') Magneteisen nach Eisenspath,
f'') Eisenoxyd nach Würfelerz,
g'') Schwefelkies nach Magnetkies,
h'') Pseudotriplit nach Triphyllin,
i'') Wolframit nach Scheelit.

Trotz der mehrfachen und zum Theil sehr scharfen Beobachtungen, welche über das Aftergebilde *a* (Chalcedon nach Datolith) angestellt wurden, sind noch immer nicht alle Bedenken über die richtige Stellung desselben im Systeme gehoben. Bei den Aftergebilden *b* bis *p*, *c'*, *e'* bis *u'* und *w'* sind die Substanzen, welche man nach einigen dürftigen äusseren Charakteren mit den Benennungen Jaspis, Steinmark, Glimmer, Pinit, Speckstein und Serpentin belegt hat, entweder durchaus keinen, oder doch nicht hinreichenden chemischen Untersuchungen unterworfen worden. Ein Gleiches gilt vielleicht von einigen Substanzen, welche man als Talk oder Chlorit erkannt zu haben glaubt, sowie von der sogenannten Mennige (*c''* und *d''*). Mehrere der Aftergebilde, in denen Glimmer, Chlorit oder Talk als pseudomorphe Substanzen auftreten, dürften zu einer ganz anderen Classe des Systems gehören, ebenso Turmalin nach Feldspath (*u*), Wolframit nach Scheelit (*i''*). Von dem Aftergebilde *q* (Mesotyp nach Nephelin) wurde bewiesen, dass dessen äussere Form keineswegs die hexagonale des Nephelins, sondern eine eigenthümliche monoklinoëdrische ist, sowie dass wir es hier mit keiner Pseudomorphose, sondern mit einer Paramorphose zu thun haben [1]). Die Gebilde *r* und *s*, wenn die betreffenden Beobachtungen zuverlässig sind, scheinen eigenthümlicher Art zu sein und können jedenfalls nicht in diese Classe gebracht werden. Von *t* (Epidot nach Wernerit) ist der Charakter einer Paramorphose wahrscheinlich [2]). In Bezug auf *s'* liegen specielle Zweifel vor, ob hier von einer wirklichen Umwandlung des Granat in Serpentin die Rede sein kann [3]). Bei *t'* (Serpentin nach Augit) und *u'* (Serpentin nach Hornblende) hat es sich herausgestellt, dass die äusseren Formen derselben wohl eine

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXXXIX, S. 26 bis 38, u. Bd. XCIII, S. 95 bis 99.
[2]) Ebendaselbst Bd. XCI, S. 387 bis 391.
[3]) Was dem Verfasser von dieser sogenannten Pseudomorphose (aus der Schwarzenberger Gegend im sächsischen Erzgebirge) zu Gesicht gekommen ist — und derselbe glaubt die besten Exemplare davon gesehen zu haben — sind einzeln eingewachsene Granatkrystalle, zum Theil mit einer auf Klüften eingedrungenen serpentinartigen Masse umgeben, deren Nachbarschaft auf jene Krystalle keinen wesentlich verändernden Einfluss ausgeübt zu haben scheint.

gewisse Aehnlichkeit mit augitischen und amphibolitischen Formen besitzen, nicht aber damit identificirt werden können [1]). *v'* (Serpentin nach Olivin) ist eine Paramorphose [2]), und *x'* (Villarsit nach Serpentin) gar kein Aftergebilde. Ob letzteres auch von *h''* gilt, lässt sich vor der Hand nicht entscheiden. *y'* (Hornblende nach Augit) ist ebenfalls eine Paramorphose [3]). Hinsichtlich der Pseudomorphose *e''* (Magneteisen nach Eisenspath) ist zu bemerken, dass eine Substanz, welche „vom Magnete schwach angezogen wird“ nicht „reines Magneteisen“ sein kann. Von der Pseudomorphose *f''* hat es den Anschein, dass sie in diese Classe gehört, doch sind die bis jetzt darüber vorhandenen Nachrichten sehr mangelhaft. Was endlich den Schwefelkies nach Magnetkies (*g''*) betrifft, so ist es im hohen Grade einfacher und natürlicher, die Bildung dieser Pseudomorphose durch eine Aufnahme von Schwefel, als durch einen Verlust von Eisen zu erklären. Auf keine Weise aber kann mit Grund angenommen werden, dass sie ihre Entstehung einem Austausche von Bestandtheilen verdanke. Uebrigens beschränkt sich bei diesem Aftergebilde die Nachweisung der ursprünglichen Substanz einzig und allein auf gleiche äussere Form. Der Schwefelkies tritt hier, als ein krystallinisches Aggregat, in hexagonalen Säulen und Tafeln mit basischer Endfläche auf. Ohne die Möglichkeit in Abrede stellen zu wollen, dass solche Gebilde von Magnetkieskrystallen (obwohl diese bisher nie von so beträchtlichen Dimensionen wie jene pseudomorphen Krystalle angetroffen wurden) herrühren können, so liegt doch auch die Möglichkeit einer Entstehung nach Kalkspath vor. Schwefelkies nach Kalkspath, in verschiedenen Formen dieses Minerals, ist bekanntlich eine nicht selten vorkommende (wahrscheinlich bigene) Pseudomorphose.

Die sämmtlichen Speckstein-Pseudomorphosen (*b'* bis *p'*) betrachtet Bischof [4]) nicht als Umwandlungs-, sondern als Verdrängungs-Pseudomorphosen. Auch wir müssen uns dieser Meinung anschliessen [5]), soweit bei denselben das Auftreten des Specksteins mit Sicherheit nachgewiesen ist, was inzwischen nur bei dem Wunsiedler Speckstein der Fall sein dürfte [6]), nämlich bei *b'* und *d'*. Ein Gleiches gilt von einigen der Serpentin-Aftergebilde; doch treten hier meist nur serpentinähnliche Mineralien auf.

IV. Verdrängungs-Pseudomorphosen.

Da Blum in diese letzte seiner Abtheilungen den gesammten Pseudomorphosenrest, nämlich alle diejenigen Aftergebilde aufgenommen hat, welche in den drei ersten Abtheilungen nicht untergebracht wurden, so lässt sich erwarten, dass wir hier vorzugsweise eine gemischte Gesellschaft antreffen werden. Allerdings sieht es hier aus wie auf einem Maskenball. Der grossen Anzahl und Mannigfaltigkeit der Costüme gegenüber, getrauen wir uns höchstens einige alte Be-

---

[1]) Nachrichten der K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, 1854, Nr. 7, S. 105. — Hieraus in Pogg. Annal. Bd. XCII, S. 287. — [2]) Dieses Handwörterbuch, Artikel Olivin, nebst verschiedenen Stellen in der Schrift „Der Paramorphismus u. s. w.“ — [3]) Pogg. Annal. Bd. LXXXIX, S. 12 bis 15, ferner Bd. XCIII, S. 100 bis 115. — [4]) Dessen Lehrbuch der chem. u. physik. Geologie Bd. I, S. 789 u. 794; Bd. II, S. 188. — [5]) Pogg. Annal. Bd. LXXXIX, S. 3 bis 8. — [6]) Ebendaselbst, Bd. LXXXIV, S. 359.

kannte darunter zu erkennen. In Betreff der übrigen aber müssen wi warten, bis bessere Beobachtungen vorliegen.

Wenn wir auf eine — monogene — Verdrängungs-Pseudomoi phose diejenige Definition beziehen, welche im vorigen Abschnitte fü eine solche gegeben wurde, so können wir unter den 119 Aftergebi den, die Blum als Verdrängungs-Pseudomorphosen hinstellt, nur seh wenige herausfinden, bei denen unsere Ueberzeugung diesem Urtheil Blum's vollkommen beipflichtet. Aber selbst unter diesen wenige mag sich hier und da ein Irrthum geltend gemacht haben.

1) Prasem nach Kalkspath,
2) Hornstein nach Kalkspath (auch Quarz nach Kalkspath),
3) Pholerit nach Wolframit,
4) Pyrolusit nach Kalkspath,
5) Pyrolusit nach Bitterspath,
6) Pyrolusit nach Zinkspath,
7) Hausmannit nach Kalkspath,
8) Manganit nach Kalkspath,
9) Manganspath nach Kalkspath,
10) Eisenoxyd nach Kalkspath,
11) Eisenoxyd nach Bitterspath,
12) Göthit nach Kalkspath,
13) Stilpnosiderit nach Bitterspath,
14) Stilpnosiderit nach Zinkspath,
15) Stilpnosiderit nach Rothkupfererz,
16) Brauneisenstein nach Kalkspath,
17) Brauneisenstein nach Bitterspath,
18) Brauneisenstein nach Weissbleierz,
19) Brauneisenstein nach Rothkupfererz,
20) Eisenspath nach Kalkspath,
21) Eisenspath nach Bitterspath,
22) Erdkobalt nach Kalkspath,
23) Malachit nach Kalkspath,
24) Malachit nach Weissbleierz,
25) Kupferlasur nach Bitterspath.

Die Verdrängungs-Pseudomorphosen 4 bis 17 sind wahrscheinlich durch Differenzen in der chemischen Verwandtschaft, die anderen zum Theil vielleicht durch Differenzen im Löslichkeitsvermögen entstanden.

Somit bleibt in dieser Abtheilung ein Rest von 94 Aftergebilden, über deren richtige Stellung noch zu verhandeln ist. Möglich, dass manche davon gleichwohl zu dieser Abtheilung gehören; für jetzt aber lässt sich dies aus den betreffenden Beobachtungen nicht mit hinreichender Wahrscheinlichkeit schliessen. Die mehr oder weniger verdächtigen, zum Theil aber bereits mit Sicherheit als falsch erkannten und von uns daher mit Fug und Recht ausgewiesenen Aftergebilde sind:

a) Graphit nach Schwefelkies,
b) Anhydrit nach Steinsalz,
c) Gyps nach Steinsalz,
d) Apatit nach Eisenvitriol,
e) Kalkspath nach Schwerspath,
f) Kalkspath nach Flussspath,
g) Pharmakolith nach Realgar,
h) Polyhalit nach Steinsalz,
i) Bitterspath nach Schwerspath,
k) Bitterspath nach Flussspath,
l) Bitterspath nach Anhydrit,
m) Quarz nach Schwerspath,

n) Quarz nach Flussspath,
o) Quarz nach Anhydrit,
p) Quarz nach Gyps,
q) Quarz nach Kalkspath (zum Theil),
r) Quarz nach Baryto-Calcit,
s) Quarz nach Bitterspath,
t) Quarz nach Scheelit,
u) Quarz nach Zinkspath,
v) Quarz nach Kieselzinkerz,
w) Quarz nach Bleiglanz,
x) Quarz nach Weissbleierz,
y) Quarz nach Eisenglanz,
z) Quarz nach Schwefelkies,
a') Quarz nach Eisenspath,
b') Quarz nach Wolframit,
c') Eisenkiesel nach Kalkspath,
d') Chalcedon nach Schwerspath,
e') Chalcedon nach Flussspath,
f') Chalcedon nach Kalkspath,
g') Chalcedon nach Bitterspath,
h') Chalcedon nach Pyromorphit,
i') Carneol nach Kalkspath,
k') Hornstein nach Flussspath,
l') Hornstein nach Glimmer,
m') Hornstein nach Eisenspath,
n') Gemeiner Opal nach Kalkspath,
o') Halbopal nach Kalkspath,
p') Prehnit nach Kalkspath,
q') Steinmark nach Flussspath,
r') Feldstein nach Kalkspath,
s') Chlorit nach Flussspath,
t') Chlorit nach Kalkspath,
u') Chlorit nach Magneteisenstein,
v') Speckstein nach Schwerspath,
w') Meerschaum nach Kalkspath,
x') Psilomelan nach Schwerspath
y') Psilomelan nach Flussspath,
z') Psilomelan nach Würfelspath,
a'') Blende nach Kalkspath,
b'') Zinkspath nach Flussspath,
c'') Zinkspath nach Kalkspath,
d'') Kieselzinkerz nach Flussspath,
e'') Kieselzinkerz nach Kalkspath,
f'') Kieselzinkerz nach Bitterspath,
g'') Kieselzinkerz nach Bleiglanz,
h'') Kieselzinkerz nach Pyromorphit,
i'') Zinnstein nach Feldspath,
k'') Bleiglanz nach Kalkspath,
l'') Weissbleierz nach Schwerspath,
m'') Weissbleierz nach Flussspath,
n'') Eisenoxyd nach Schwerspath,
o'') Eisenoxyd nach Flussspath,
p'') Eisenoxyd nach Anhydrit,
q'') Brauneisenstein nach Schwerspath,
r'') Brauneisenstein nach Flussspath,
s'') Brauneisenstein nach Gyps,
t'') Brauneisenstein nach Quarz,
u'') Brauneisenstein nach Comptonit,
v'') Brauneisenstein nach Beryll,
w'') Brauneisenstein nach Blende,
x'') Brauneisenstein nach Bleiglanz,
y'') Brauneisenstein nach Pyromorphit,
z'') Schwefelkies nach Schwerspath,
a''') Strahlkies nach Schwerspath,
b''') Schwefelkies nach Flussspath,
c''') Strahlkies nach Flussspath,
d''') Schwefelkies nach Kalkspath,
e''') Strahlkies nach Kalkspath,
f''') Schwefelkies nach Arragonit,
g''') Schwefelkies nach Bitterspath,
h''') Schwefelkies nach Quarz,
i''') Strahlkies nach Silberglanz,
k''') Schwefelkies nach Schwarzgültigerz,
l''') Strahlkies nach Schwarzgültigerz,
m''') Schwefelkies nach Rothgültigerz,
n''') Strahlkies nach Rothgültigerz,
o''') Eisenspath nach Schwerspath,
p''') Malachit nach Kieselzinkerz,
q''') Kieselmalachit nach Weissbleierz,
r''') Kieselmalachit nach Libethenit,
s''') Zinnober nach Schwefelkies,
t''') Zinnober nach Fahlerz.

Diese 94 Gebilde nebst einer Anzahl derjenigen Aftergebilde, welche von Blum — wie im Vorhergehenden angeführt — irrthümlich als Umwandlungs-Pseudomorphosen bezeichnet wurden, lassen sich in folgende Kategorien bringen:

1) Aftergebilde, über deren Bildungsart sich einstweilen keine bestimmte Ansicht erlangen lässt, weil die drei Forderungen zur Ermittelung des betreffenden Thatbestandes (S. 352) zu mangelhaft er-

füllt wurden. Hierzu gehört eine grosse Anzahl jener 94 Species. Beispielsweise mögen hier angeführt werden: *g*) Pharmakolith nach Realgar; *q'*) Steinmark nach Flussspath; *r'*) Feldstein nach Kalkspath; *w'*) Meerschaum nach Kalkspath; *m''*) Weissbleierz nach Flussspath; *o''*) Eisenoxyd nach Flussspath; *p''*) Eisenoxyd nach Anhydrit; *u''*) Brauneisenstein nach Comptonit; *v''*) Brauneisenstein nach Beryll; *w''*) Brauneisenstein nach Blende; *x''*) Brauneisenstein nach Bleiglanz; *o'''*) Eisenspath nach Schwerspath u. s. w.

2) Aftergebilde, bei denen sich die Angaben über den betreffenden Thatbestand nachweislich als unrichtig herausgestellt haben. Es gilt dies von *d* Apatit nach Eisenvitriol, und *v'* Speckstein nach Schwerspath. Bei ersterer Pseudomorphose hat sich ergeben, dass sie Apatit nach Prosopit [1]), und bei letzterer, dass sie Kaolin nach Prosopit [2]) ist. Diese beiden aufgedeckten Irrthümer, sowie zwei, auf S. 358 angegebene ähnliche Fälle (in welchen sich die sogenannten Pseudomorphosen: Mesotyp nach Nephelin (III, *q*) und Epidot nach Wernerit (III, *t*) als Paramorphosen ergaben) dürften wohl die Nothwendigkeit, den zur näheren Bestimmung der Aftergebilde erforderlichen Thatbestand mit möglichster Sorgfalt und Schärfe zu ermitteln, eindringlich genug vor Augen stellen [3]).

3) Aftergebilde, die mit grösserer oder geringerer Wahrscheinlichkeit zu den polygenen Pseudomorphosen gehören. Hierüber lässt sich, wie schon aus dem Begriff eines solchen Gebildes erhellt, oft nur schwierig entscheiden. Diese Schwierigkeit vermehrt sich aber noch dadurch, dass die polygenen Pseudomorphosen — wie wir später sehen werden — leicht mit einer anderen eigenthümlichen Art von Aftergebilden (den Umhüllungs-Pseudomorphosen) verwechselt werden können. Dennoch dürfte es nicht allzu gewagt sein, Pseudomorphosen wie z. B. Kalkspath nach Schwerspath (*e*), Blende nach Kalkspath (*a''*), Bleiglanz nach Kalkspath (*k''*), Eisenoxyd nach Schwerspath (*n''*), Schwefelkies nach Schwerspath (*z''*), Schwefelkies nach Kalkspath (*d'''*), Strahlkies nach Kalkspath (*e'''*), Zinnstein nach Feldspath (*i''*) u. s. w. als polygene zu bezeichnen. Dass Kalkspath nach Schwerspath (*e*) auf polygenem Wege entstand, hat jedenfalls mehr für sich, als die Bildung dieser Pseudomorphose einer directen chemischen Veränderung zuzuschreiben, welche wohl — da kohlensaurer Kalk in kohlensäurehaltigem Wasser löslich, schwefelsaurer Baryt darin aber fast ganz unlöslich ist — kaum als möglich gedacht werden kann. Dagegen konnte durch Einwirkung von heissen Quellwässern, welche kohlensaures Alkali gelöst enthielten, der Schwerspath zuerst in kohlensauren Baryt, und dieser dann in kohlensauren Kalk umgewandelt werden. Auf künstlichem Wege lässt sich letzteres erreichen, indem man kohlensauren Baryt längere Zeit der Einwirkung einer erhitzten Solution von kaustischem Kalk aussetzt; dadurch wird Barythydrat gelöst, und an die Stelle des kohlensauren Baryts setzt sich kohlensaurer Kalk ab. Ob jedoch die Natur auf diese Weise Schwerspath in Kalk-

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. XCII, S. 612 bis 628. — [2]) Ebendas. Bd. XC, S. 315 bis 323.

[3]) Einen anderen Beleg hierzu liefert die sogenannte Pseudomorphose des Strahlsteins nach Augit (Blum's Pseudomorphosen S. 162 und 168), von welcher ebenfalls eine ganz andere äussere Form als die angeblich beobachtete nachgewiesen und der Charakter einer Paramorphose (Paläo-Traversellit nach Traversellit) dargethan wurde. Man sehe Pogg. Annal. Bd. XCIII, S. 109.

spath umwandelte, muss dahin gestellt bleiben. Ein wahrscheinlicherer Weg dürfte folgender sein. Denkt man sich einen Schwerspathkrystall der anhaltenden Einwirkung einer heissen Quelle ausgesetzt, welche sauren kohlensauren Kalk gelöst enthält, so wäre es möglich, dass hierbei durch gegenseitige Zersetzung Gyps und kohlensaurer Baryt gebildet würden. So lange noch Gyps entsteht und aufgelöst wird, kann der gebildete kohlensaure Baryt kaum eine chemische Veränderung erleiden. Ist der ganze Schwerspathkrystall aber darin umgewandelt, so wird nun die weitere Einwirkung des Kalk-Säuerlings auf diese Pseudomorphose ungehindert vor sich gehen können und wahrscheinlich die Lösung des kohlensauren Baryts und den Absatz von kohlensaurem Kalk zur Folge haben. — Was die Entstehung von Pseudomorphosen wie *a''*, *k''*, *n''*, *z''*, *d'''* und *e'* betrifft, so scheint es, dass wir zur Erklärung ihrer polygenen Bildung auf Erfahrungen gewiesen sind, welche mehr oder weniger Analogie mit denjenigen haben, die von uns bereits im vorigen Abschnitte bei der Darstellung gewisser künstlich erzeugter Pseudomorphosen (17, 16, 20, 21, 24, 26 u. s. w.) gemacht wurden. — Zinnstein nach Feldspath (*i*), diese bekannte ausgezeichnete Pseudomorphose aus einigen Zinnerzgruben von Cornwall, wurde schwerlich monogen gebildet. Es werden in jenen Gruben nicht bloss veränderte Feldspathkrystalle gefunden, welche fast ganz aus einem krystallinisch-porösen Aggregat von Zinnstein bestehen, sondern auch solche, die kaum eine bemerkbare Spur dieses Erzes enthalten, dagegen in eine poröse Masse, fast von dem Ansehen eines eisenschüssigen Thones, umgewandelt sind. Durch mikroskopische Untersuchung zeigt sich, dass letztere grösstentheils aus einem in glimmerartigen Schuppen auftretenden Minerale gebildet wird [1]). Endlich findet man auch Krystalle, welche bis zu einer gewissen Tiefe unter ihrer Oberfläche mit Zinnerz imprägnirt sind, in ihrem Inneren aber noch einen Kern von jener kaolin- oder thonähnlichen Masse zeigen. Es hat daher den Anschein, als wäre die Umwandlung der Feldspathkrystalle in diese Masse, dem Absatze des Zinnsteins innerhalb derselben vorausgegangen. Man kann sich eher denken, dass kaolinisirter Feldspath auf eine Zinnoxydsolution zinnoxydabscheidend wirkt, als dass dies durch unveränderten Feldspath geschieht. Doch dürften wir in Betreff der Entstehung dieser Pseudomorphose, wie so mancher anderen, so lange im Trüben fischen, als die analytische Chemie und die Geognosie uns den darüber vorhandenen Thatbestand nicht in ein ganz klares Licht gesetzt haben.

4) Aftergebilde, denen, wie mit mehr oder weniger Sicherheit anzunehmen ist, in keiner der Abtheilungen I. bis IV. eine Stelle zukommt. Widerspenstige Gebilde dieser Art haben wir bereits auch in den vorhergehenden Abtheilungen der Blum'schen Classification angetroffen. Widmen wir denselben hier unsere nähere Aufmerksamkeit.

Von Afterkrystallen, welche weder Umwandlungs- noch Verdrängungs-Pseudomorphosen sind und auch nicht zu den Paramorphosen gehören, haben wir — soweit unsere Beobachtungen in dieser Richtung reichen — folgende Arten zu unterscheiden.

---

[1]) Dasselbe erinnert durch sein Aeusseres an den schuppigen Kaolin, welcher die oben erwähnte Pseudomorphose nach Prosopit bildet.

Erste Art. Es sind dies die bereits von Werner, Breithaupt, Landgrebe und vielen anderen Beobachtern unterschiedenen, von Blum aber unrichtigerweise mit den Verdrängungs-Pseudomorphosen identificirten oder doch von denselben nicht gehörig gesonderten Umhüllungs-Pseudomorphosen. Dieselben kommen in verschiedenen Stufen der Ausbildung vor, und es ist von Wichtigkeit, diese Stufen zu unterscheiden. Folgendes Beispiel wird dies erläutern. Sehr häufig werden auf Erzgängen — wie z. B. den Freiberger und anderen Gängen des sächsischen Erzgebirges — Flussspathkrystalle angetroffen, deren nicht aufgewachsene Seiten gänzlich mit einer Hülle krystallisirten Quarzes bedeckt sind, so dass derartig umhüllte Krystalle — die wir durch die allgemeine Benennung α Gebilde unterscheiden wollen — den Anblick gewähren können, als träte hier der Quarz in tesseralen Gestalten auf. Ferner kommt es vor, dass solcher Flussspath durch irgend ein auflösendes Agens aus seiner Quarzhülle fortgeführt, letztere dagegen unversehrt erhalten wurde. Diese zweite Bildungsstufe entspricht einem β Gebilde. Endlich findet man mitunter, dass die leeren Quarzhüllen, durch später wiederholten Absatz von Quarzsubstanz von aussen und innen, so an Dicke zugenommen haben, dass die früheren leeren Räume innerhalb derselben theilweise oder ganz von Quarzkrystallen erfüllt sind. Man gewahrt an einer solchen Pseudomorphose — die von uns als γ Gebilde unterschieden werden mag — zweierlei Schichten von Quarzkrystallen; in der einen, äusseren, Schicht sind die Quarzkrystalle von der ehemaligen Oberfläche des Flussspaths nach aussen gerichtet, in der anderen, inneren, Schicht weisen die Zuspitzungen der Quarzkrystalle in gedachter Beziehung nach innen. Durch die Gränzebenen dieser beiden als Antipoden auftretenden Quarzkrystall-Complexe werden die Flächen des verschwundenen Flussspathkrystalls angedeutet; noch kenntlicher geschieht letzteres mitunter durch eine dünne fremdartige Schicht (wie z. B. von Eisenoxyd), welche den Flussspath bereits vor dem ersten Absatze des Quarzes überzog. Es fragt sich nun: 1) sind die Gebilde α, β und γ als Pseudomorphosen oder überhaupt als Afterkrystalle zu betrachten? und 2) in welche Classe derselben gehören sie solchenfalls?

Die erste Frage betreffend müssen wir uns zuvörderst erinnern, dass nach unserem §. 1 eine Pseudomorphose ein krystallähnliches Gebilde ist, „dadurch entstanden, dass die Masse eines Krystalls chemisch und, in Folge davon, gleichzeitig die innere Form desselben physisch verändert wurde, während seine äussere Form unverändert oder doch erkennbar blieb.“ Hiernach kann es keinem Zweifel unterliegen, dass die Gebilde α gar keine Pseudomorphosen sind; man könnte sie höchstens als Pseudo-Pseudomorphosen betrachten. Bei den Gebilden β wurde allerdings die Masse des ursprünglichen Krystalls gewissermaassen chemisch und gleichzeitig dadurch physisch verändert, insofern sie auf chemischem Wege fortgeführt wurde und — atmosphärische Luft (oder irgend eine Gasart oder Flüssigkeit) an ihre Stelle trat. Allein Niemand wird wohl im Ernste eine Pseudomorphose von „Luft nach Flussspath“ oder dergleichen in sein System einreihen wollen. Aber selbst in den Gebilden γ erreichen wir noch nicht den festen Boden einer gewöhnlichen Pseudomorphose. Allerdings ist hier in den Raum, welchen der Flussspathkrystall früher einnahm, Quarz eingewandert, und man könnte in die-

ser Beziehung von „Quarz nach Flussspath" reden, allein die Einwanderung dieses Quarzes geschah nicht gleichzeitig mit der chemischen Fortführung der Flussspathmasse, und war gewiss auch keine directe Folge davon. Sollen also die Gebilde γ als Pseudomorphosen betrachtet werden, so dürfen wir sie nicht den Verdrängungs-Pseudomorphosen (§. 5) beigesellen, sondern wir müssen den Begriff einer Pseudomorphose über die Gränzen des §. 1 hinaus erweitern, und die Umhüllungs-Pseudomorphosen — in Bezug auf jene weder identischen noch gleichzeitigen Acte der Veränderung (Fortführung) ihrer ursprünglichen und der Bildung ihrer pseudomorphen Masse — als epigenetische Pseudomorphosen bezeichnen; die anderen, durch §. 1 definirten, aber syngenetische Pseudomorphosen nennen.

Die Umhüllungs-Pseudomorphosen (worunter wir also vorzugsweise die Gebilde γ verstehen, wozu man aber auch die Gebilde β und sogar α rechnen kann) können durch die Aehnlichkeit ihrer äusseren Erscheinung sehr leicht mit anderen, namentlich mit Verdrängungs-Pseudomorphosen verwechselt werden. Wird nämlich eine Pseudomorphose der letzteren Art in ihrer Bildung unterbrochen, so dass nur eine äussere Schicht der ursprünglichen Krystallmasse der Verdrängung unterlag, so bietet ein solcher theilweise veränderter Krystall einen ähnlichen Anblick dar, wie ein Hüllen-Gebilde α. Wird darauf der bis dahin unverändert gebliebene Kern des Krystalls auf chemischem Wege gelöst und fortgeführt, so gleichen die zurückbleibenden leeren pseudomorphen Hüllen einem Gebilde β. Diese Aehnlichkeit mit einer Umhüllungs-Pseudomorphose kann sogar noch gesteigert werden. Gesetzt, die von einer in ihrer Bildung unterbrochenen Verdrängungs-Pseudomorphose, auf eben angegebene Art, zurückgebliebenen leeren Hüllen beständen aus Quarz (indem dieser als verdrängende Substanz auftrat), so können diese Quarzhüllen durch späteren Absatz von Quarzsubstanz an Dicke zunehmen und zugleich, durch die theils nach aussen, theils nach innen gerichteten Quarzkrystalle, einer Umhüllungs-Pseudomorphose γ täuschend ähnlich werden. In der That würde hier eine Unterscheidung unmöglich sein, wenn sich ein auf gewöhnliche Weise aus einer Auflösung krystallisirter Quarz nicht von einem Quarze unterscheiden liesse, der als wirklicher Verdränger auftritt. Ein solcher aber — sei es nun, dass er in Folge chemischer Verwandtschafts- oder Auflöslichkeits-Differenzen (§. 5 und S. 348) als verdrängende Substanz agirt — wird stets eine mikrokrystallinische oder doch verworren- und feinkörnig-krystallinische Beschaffenheit zeigen, nie aber den stängelig- und parallel-krystallinischen Habitus jenes einfach aus einer Lösung abgesetzten Quarzes annehmen. Wo daher in einer Pseudomorphose Quarz von hornstein-, prasem- oder chalcedonartigem Charakter auftritt, ist Grund vorhanden, auf eine Verdrängungs-Pseudomorphose zu schliessen; wo derselbe aber in gewöhnlicher Art krystallisirt erscheint, hat eine Umhüllung stattgefunden. Ueber alle Schwierigkeiten hierbei würden wir hinweg sein, wenn nicht beide Erscheinungsweisen nebeneinander stattfinden könnten, und wenn nicht auch — wie es ausgemacht scheint — ein chalcedonartiger Quarz in blossen Umhüllungs-Pseudomorphosen auftreten könnte. Jedenfalls sehen wir, dass eine richtige Unterscheidung von Verdrängungs- und Umhüllungs-Pseudomorphosen die schärfste und sorgfältigste Beobachtung und die Zuhülfenahme mancher specieller Kriterien erfordert, auf die wir hier, ohne

die vorgesteckten Gränzen dieses Aufsatzes zu überschreiten, nicht näher eingehen können. Die in der Blum'schen Abtheilung IV. enthaltenen zahlreichen Pseudomorphosen von zweifelhafter Natur sind grossentheils solche, bei denen es sich darum handelt, ob wir sie als Verdrängungs- oder als Umhüllungs-Pseudomorphosen zu betrachten haben. Hierüber mit Sicherheit zu entscheiden, sehen wir uns einstweilen durch die bisher darüber angestellten Beobachtungen nicht in den Stand gesetzt.

Zweite Art. Auch diese war, als eigenthümliches Aftergebilde, früheren Forschern längst bekannt, ist aber durch Blum ebenfalls zu einer Verdrängungs-, oder vielmehr zu einer verdrängten Pseudomorphose geworden. Blum läugnet nämlich die Existenz der Ausfüllungs-Pseudomorphosen. Wenn es nun auch in manchen Fällen schwer sein mag, dieselben von anderen Aftergebilden zu unterscheiden, so fehlt es doch nicht an Beispielen, welche uns über das wirkliche Vorkommen derartiger Gebilde keinen Zweifel lassen. Das Wesentliche der Bildung einer Ausfüllungs-Pseudomorphose besteht darin, dass — theilweise oder ganz — in einer Matrix eingewachsene Krystalle auf chemischem Wege aus dieser Matrix fortgeführt, und dass die dadurch entstandenen leeren Räume, von der Gestalt der verschwundenen Krystalle, später durch irgend eine Substanz wieder ausgefüllt wurden. Die Entstehung von Ausfüllungs-Pseudomorphosen setzt also zunächst das Vorhandensein leerer Krystalleindrücke voraus. Abgesehen von dem Vorkommen solcher Eindrücke in Handstufen — bei deren Beurtheilung, wie Blum ganz richtig bemerkt, man vorsichtig sein muss, da nicht selten das entsprechende, ausfüllende Stück dazu existirt — wird es schwerlich einen bewanderten geologischen Forscher geben, namentlich wenn er sich mit Gangstudien beschäftigte, der nicht derartige Eindrücke *in situ* beobachtet hätte. Gewöhnlich aber würdigt man diesen Vorkommnissen, da ihre Entstehung so leicht zu erklären ist, keine weitere Aufmerksamkeit, und noch seltener gelangen Exemplare davon in die Sammlungen. Folgende Beispiele werden genügen, um das gedachte Factum sicher zu stellen. Im südlichen Norwegen werden die versteinerungsführenden Uebergangs- (Silur-) Gesteine vielfach von Grünstein- und Porphyrgängen durchsetzt. An den Contactflächen zwischen diesen Gangmassen und dem Nebengestein findet man sehr häufig Schwefelkies entwickelt. Kleine Krystalle dieses Minerals sind sowohl in der Gangmasse als im Nebengestein porphyrartig eingewachsen. Zugleich aber haben jene Contactflächen mitunter den eindringenden atmosphärischen Wässern Gelegenheit zu einer chemischen Veränderung der angränzenden Gebirgsarten gegeben. Man findet letztere hier mehr oder weniger verwittert, und in ihnen zuweilen leere Räume nach jenen Schwefelkieskrystallen. Ungleich häufiger und sich nicht bloss auf Schwefelkies, sondern auch auf Flussspath, Kalkspath, Bitterspath u. s. w. beziehend, lassen sich solche Erscheinungen auf Erzgängen beobachten, wie z. B. auf den Freiberger und überhaupt auf den Erzgebirgischen[1]). Endlich brauchen wir hierbei nur an einige allgemein bekannte Vorkommnisse zu denken, wie z. B. an den sogenannten gehackten Quarz (*Quarz haché*), sowie an die in manchen

---

[1]) Mehrere instructive Belegstücke, über deren Gültigkeit bei Entscheidung vorliegender Frage kein Zweifel obwalten kann, befinden sich im Mineralien-Cabinet der Freiberger Akademie.

Bergkrystallen vorhandenen leeren Krystallräume, worunter einige die Umrisse quadratischer Säulen zeigen und ausgewitterten Rutilkrystallen zugeschrieben worden sind. Wenn aber das Vorkommen solcher, von chemisch entführten Krystallen herrührenden Eindrücke mit zahlreichen Beispielen belegt werden kann, so wäre es eine kühne Behauptung, jede spätere Wiederausfüllung derselben in Abrede zu stellen. Auch hat man mehrere Fälle, in welchen mechanisch aufgeschlämmte Massen — wie Letten (Thon), Mergel, Sandsteinmasse [1]) u. s. w. — diese Ausfüllung bewirkten, allgemein anerkannt. Warum sollte letztere nicht auch von chemisch abgesetzten Stoffen bewirkt werden können? Der Beweis davon ist bereits durch die Umhüllungsgebilde *γ* gegeben, welche eigentlich als die Combination einer Umhüllungs- und einer Ausfüllungs-Pseudomorphose zu betrachten sind; nur ist ein solcher Beweis in manchen Fällen nicht leicht zu führen. Dass er jedoch auch da geführt werden kann, wo von Blum das Gegentheil angenommen wurde, davon wird man sich sogleich überzeugen. Unter den Verdrängungs-Pseudomorphosen seines Systems führt Blum „Gyps nach Steinsalz" an (man sehe IV, *c*), welche Pseudomorphose zu Gössling bei Weyer in Oberösterreich, zu St. Mitre bei Aix in der Provençe und an einigen anderen Orten vorkommt. Die Afterkrystalle der erstgenannten Fundstätte finden sich in einem Mergelschiefer, und Haidinger hebt bei der Beschreibung der äusseren Form derselben hervor, dass dieselbe einem durch mechanischen Druck in seinen Umrissen verschobenen Würfel entspricht. Weder die ursprünglichen Steinsalzkrystalle, noch die daraus entstandenen Afterkrystalle — deren Masse aus grossen vollkommen theilbaren Gypsindividuen besteht — konnten, in der Mergelmasse eingeschlossen, einer derartigen Formveränderung ausgesetzt sein, sondern nichts ist wohl klarer, als dass der Hergang hierbei folgender war. Im porösen Mergel bildeten sich Steinsalzkrystalle, welche später durch eindringende Wässer gelöst wurden. Die Wände der dadurch entstandenen leeren würfelförmigen Räume, denen jetzt die eingeschlossene widerstandsfähige Masse fehlte, wurden durch den Druck des darauf lastenden Mergels u. s. w. eingebogen und verschoben, und in diesen so veränderten Krystallräumen siedelte sich krystallisirter Gyps an. Haidinger beweist sogar, dass vor der Einwanderung des Gypses jene Wände mit einer dünnen Kruste von Dolomitkrystallen überzogen wurden, so dass also diese Dolomitbildung zwischen der Entführung des Steinsalzes und der Ansiedelung des Gypses ihren historischen Platz erhält. Was aus diesen Verhältnissen *in situ* hinsichtlich der Entstehung unserer Pseudomorphose geschlossen werden kann, wird durch die innere morphologische Beschaffenheit ihrer Masse bestätigt. Wenn wir es hier mit einer Verdrängungs-Pseudomorphose zu thun hätten, so müsste diese Masse aus mikrokrystallini-

---

[1]) Ausfüllungs-Pseudomorphosen von Sandstein nach Steinsalz kommen bekanntlich zu Commern in Preussisch-Westphalen und in einigen Gegenden Würtembergs sehr ausgezeichnet vor. Wenn dies auch nur „Eingüsse mechanischer Gemenge" sind, so würden wir den Begriff einer epigenetischen Pseudomorphose unnöthig beschränken, wenn wir demselben nicht auch Aftergebilde dieser Art unterordnen wollten. Giebt es doch auch Pseudomorphosen und überhaupt Aftergebilde anderer Art, deren Masse aus einem Gemenge verschiedener Stoffe besteht, ohne dass man sich davon hätte abhalten lassen, dieselben als Pseudomorphosen zu betrachten.

schem oder doch körnig krystallinischem Gyps bestehen; sie besteht aber aus grossen, vollkommen theilbaren Gypsindividuen, wie sich solche nur in einem hinreichend freien Raum ausbilden konnten. Endlich erweist sich die Blum'sche Ansicht: der Gyps habe hier auf chemischem Wege das Steinsalz verdrängt, auch von der chemischen Seite her als eine irrthümliche. Wie nämlich bereits oben (S. 348) beiläufig angeführt wurde, besitzt der Gyps gar nicht die Eigenschaft, das Steinsalz auf diese Weise zu verdrängen (oder vielmehr das Chlornatrium verdrängt nicht den Gyps aus seiner Auflösung). Legt man einen Steinsalzkrystall in eine erst mit Gyps und dann mit Chlornatrium gesättigte Solution, so wirkt diese, bei derselben Temperatur, gar nicht mehr auflösend auf das Steinsalz; erhöht man aber die Temperatur, so löst sich wohl eine entsprechende Menge Steinsalz auf, allein es setzt sich kein Gyps dafür ab. Die Eigenschaft einer Substanz, eine andere aus ihrer Auflösung zu verdrängen, wird keinesweges schon dadurch bedingt, dass erstere in dem betreffenden Lösungsmittel leichter löslich ist als die andere, sondern diese Eigenschaft ist eine ganz specifische, welche von anderen Beziehungen zweier Substanzen zu einander abhängig erscheint. Recht schlagend tritt dies z. B. dadurch hervor, dass, wiewohl schwefelsaures Kali den Gyps aus seiner Auflösung verdrängt, schwefelsaures Natron dies nicht vermag[1]. Bei Aftergebilden also, die als Verdrängungs-Pseudomorphosen, durch Differenzen des Löslichkeitsvermögens veranlasst, in Anspruch genommen werden, darf man sich nicht verleiten lassen, die Verdrängung bloss aus dem verschiedenen Grade der Löslichkeit zu folgern, sondern es gehört ein specieller Beweis dazu.

Das Angeführte wird genügen, die Ueberzeugung in uns zu befestigen, dass man, bei Forschungen über die Genesis der Afterkrystalle, auch die Möglichkeit des Vorkommens von Ausfüllungs-Pseudomorphosen — als eine zweite Art der epigenetischen Pseudomorphosen — zu beherzigen habe. Hat man es mit Pseudomorphosen zu thun, welche *in situ* als aufgewachsene freistehende Krystalle vorkommen, so ist diese Möglichkeit meist keine sehr wahrscheinliche, da sie voraussetzen würde, dass, nach der Bildung der Ausfüllungs-Pseudomorphose in einer Matrix, diese Matrix aufgelöst und fortgeführt worden sei, ohne dass die Pseudomorphose selbst in ihrer äusseren Form dabei eine erhebliche Veränderung erlitten hätte. Wenn dies auch keineswegs unmöglich ist, so bedingt ein solcher Hergang doch eine Reihenfolge von Umständen, wie sie der Zufall wohl nur selten an einander kettet. Ob das Mineralreich hiervon Beispiele aufzuweisen hat, darüber müssen spätere Beobachtungen entscheiden; unsere einstweiligen Erfahrungen sind dazu nicht ausreichend.

Dritte Art. Im grobkörnig-krystallinischen Marmor, welcher die Arendaler Magneteisenstein-Lager begleitet und als Matrix so mancher krystallisirter Mineralien bekannt ist, findet man nicht selten Granatkrystalle, deren Inneres aus Marmormasse besteht; und zwar zeigt sich dieser, als fremdartiger Kern eines solchen Krystalls auftretende Marmor von derselben Beschaffenheit wie der umgebende. Die ganze Art des Auftretens dieser Krystallgebilde, sowie gewisse eigenthümliche

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXXXIX, S. 6, Anmerkung 3.

Umstände, welche man durch genauere Beobachtung hierbei wahrnimmt, geben uns Gewissheit darüber: dass die gedachten Marmorkerne unmöglich durch spätere Aushöhlung ursprünglich normaler Granatkrystalle und darauf erfolgte Ausfüllung dieser Höhlungen durch Kalkspathmasse entstanden sein können; sondern dass vielmehr die betreffenden Granatkrystalle gleich ursprünglich mit ihrem Kerne von Kalkspath (Marmor) gebildet wurden. Kommen in der Nähe solcher Gebilde — die wir einstweilen als „Kernkrystalle" bezeichnen wollen — ausser Kalkspath noch andere Mineralien vor, so findet man häufig, dass sich auch diese an der Bildung der Kerne betheiligt haben, so z. B. Quarz, Epidot, Amphibol, Magneteisen. Wird die — mitunter papierdünne, mitunter dickere — Granathülle von einem dieser Kernkrystalle entfernt, so bleibt der Kern in der scharfkantigen äusseren Form eines Granatkrystalls zurück, und es erscheinen dann Kalkspath, Quarz u. s. w. in der äusseren Gestalt des Granats. Derartige Gebilde kann man als Kernkrystalle von „Kalkspath in Granat", „Quarz in Granat" u. s. w. bezeichnen. Andere Kernkrystalle, wie Kalkspath in Hornblende, Kalkspath in Augit, Kalkspath in Epidot, Kalkspath in Vesuvian, Feldspath in Epidot, Quarz in Turmalin, Feldspath in Turmalin, Schwefelkies in Magneteisen, Kupferkies in Magneteisen u. s. w. in verschiedenem Grade der Ausbildung, werden ebenfalls in Skandinavien angetroffen. Und auch in anderen Gegenden, wo ähnliche geognostische Verhältnisse [1]) stattfinden, wie zu Schwarzenberg in Sachsen, Oraviza im Banat u. a. lassen sich derartige Gebilde nachweisen [2]). Dass man die Kernkrystalle nicht zu den Pseudomorphosen rechnen darf, wenn unsere Definition der letzteren (S. 339) aufrecht erhalten werden soll, bedarf keiner Erinnerung. Dagegen ist hinreichender Grund vorhanden, dieselben — oder doch manche ihrer Kerne — als Afterkrystalle besonderer Art zu betrachten, denen nicht unpassend die Benennung Perimorphosen (von περί, herum, ringsherum, in Bezug auf die den Kernen ringsherum aufgedrückte äussere Gestalt) beigelegt werden könnte. — Auch künstlich gebildete Perimorphosen giebt es; „Schwefeleisen und Schwefelkupfer in Magneteisen" sind an einem Hüttenproducte nachgewiesen worden [3]). — Unter Blum's Pseudomorphosen, durch Verlust von Bestandtheilen erzeugt, befindet sich die Perimorphose Epidot in Granat (I, *b*); unter seinen Umwandlungs-Pseudomorphosen durch Austausch von Bestandtheilen befinden sich die beiden Perimorphosen Wernerit und Granat in Idokras (III, *r*) und Wernerit in Epidot (III, *s*). — Die Entstehungsart der Perimorphosen, indem sie uns eine Krystallbildung von aussen nach innen vor Augen

---

[1]) Das Charakteristische dieser geognostischen Verhältnisse, wie es sich namentlich in einigen Gegenden des südlichen Norwegens ebenso deutlich als instructiv ausspricht, wurde beschrieben in dem Aufsatze „Einige Bemerkungen über gewisse Kalksteine der Gneus- und Schieferformation Norwegens" in der Zeitschrift der Deutschen geologischen Gesellschaft, Bd. IV, S. 31 bis 46.

[2]) Schon seit dem Jahre 1838 — zu welcher Zeit ich in Norwegen die erste Beobachtung dieser Art machte — bin ich damit beschäftigt, hierhergehörige Thatsachen zu sammeln, und behalte mir vor, das Erforschte bei einer späteren Gelegenheit ausführlicher mitzutheilen. Eine kurze vorläufige Notiz, welche diesen Gegenstand betrifft, gab ich bereits in den Verhandlungen des Bergmännischen Vereins zu Freiberg (Berg- und Hüttenmännische Zeitung, 1852, S. 667).

[3]) Nachrichten der K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, 1855, Nr. 4, S. 35.

führt, widerspricht der herkömmlichen Ansicht, nach welcher der Bau aller Krystalle von innen nach aussen vor sich geht.

5) Gewisse eigenthümliche Gebilde, welche zum Theil gar nicht zu den Afterkrystallen gehören oder doch als eine besondere Art derselben betrachtet werden müssen. Man war früher — Angesichts so mancher das Gegentheil beweisenden Thatsachen — ziemlich allgemein der Meinung, in jedem sich bildenden Krystalle sei das Bestreben vorhanden, seine Masse frei von fremden Einmengungen zu gestalten. Eine solche löbliche Reinlichkeitsliebe, als welche sich besagte Eigenschaft auffassen lässt, scheint allerdings manchen krystallisirten Substanzen beigewohnt zu haben; allein es fehlt auch nicht an Beispielen, wo sich Krystalle in dieser Beziehung von sehr unsauberem Charakter zeigen. Wer kennte nicht die Quarzkrystalle verschiedener Fundorte, in denen so zahlreiche Chloritschüppchen eingewachsen sind, dass die sonst farblose und durchsichtige Quarzmasse grün und undurchsichtig erscheint? Auch fasriger Strahlstein, Amianth, Turmalin und Lievrit treten als eingemengte Substanzen in Quarzkrystallen auf, und zwar mitunter in so beträchtlicher Menge, dass letztere dadurch ein ganz fremdartiges Aussehen erhalten. Ferner giebt es Kalkspathkrystalle, die durch und durch mit Federerz erfüllt sind (von Beschert Glück bei Freiberg); Flussspathkrystalle mit derselben copiösen Einmengung; Kalkspathkrystalle mit eingemengtem Malachit; durch Kohle und Bitumen schwarz gefärbte Kalkspathkrystalle (Anthrakonit); Magnesit- und Bitterspath-Krystalle mit zahlreichen eingewachsenen Talkblättchen; Krystalle von Adular, Albit, Axinit und Titanit mit beträchtlichen Mengen eingewachsenen Chlorits und Glimmers; Oligoklas mit vielen interponirten kleinen Eisenglanzkrystallen (Sonnenstein); Flussspathkrystalle durch Rotheisenrahm gefärbt; Apatitkrystalle mit Quarzsubstanz imprägnirt u. s. w.[1]). Die Feldspathkrystalle des sogenannten Rhombenporphyrs (eines Grünsteinporphyrs von Tyveholm bei Christiania) sind fast alle mehr oder weniger dunkel gefärbt, man findet deren, die beinahe die dunkelgrüne Farbe der Hornblende besitzen. Durch mikroskopische Untersuchung überzeugt man sich, dass dies von eingemengter Hornblendesubstanz herrührt, welche die Krystalle überall durchwebt und durchwölkt. Dieser, in einer hornblendereichen Grundmasse krystallisirte labradorartige Feldspath vermochte sich also nur sehr unvollkommen von der zudringlichen Einmengung seiner Umgebung zu befreien. Es giebt auch Krystalle dieser Art (namentlich in einem Porphyre von ähnlicher Beschaffenheit, welcher in der Nähe der norwegischen Stadt Moss — auf Guldholmen — vorkommt), an denen man eine regelmässige Vertheilung der eingewachsenen fremden Substanz gewahrt. Beim Zerschlagen solcher Krystalle sieht man, dass sie aus ringsumlaufenden, den äusseren Krystallcontouren parallelen Schichten von verschiedener Dicke bestehen, welche dem Auge dadurch kenntlich werden, dass benachbarte Schichten ungleiche Mengen der fremden Substanz enthalten. Das auffallendste Beispiel von diesem unsauberen Charakter mancher Krystalle

---

[1]) „Die Einschlüsse von Mineralien in krystallisirten Mineralien" sind neuerlich der Gegenstand dreier bekannter Preisschriften der Herren R. Blum, G. Leonhard, A. H. Seyffert und E. Söchting geworden. Man findet darin zahreiche hierhergehörige Beispiele.

bietet aber wohl der sogenannte krystallisirte Sandstein von Fontainebleau. Ein in grossen rhomboëdrischen Krystallen vorkommender Kalkspath hat hier eine solche Menge von Quarzsand in seine Masse eingeschlossen, dass diese Krystalle, nach le Sage, oft bedeutend mehr Sand als Kalkspath enthalten. Alle diese Beispiele thun es also entschieden dar: dass eine krystallisirende Substanz es unter gewissen Umständen vermag, andere Substanzen in beträchtlicher Quantität mechanisch in sich einzuschliessen, ohne dadurch wesentlich an der Ausbildung ihrer Form gehindert zu werden. Blum hat, in der eben citirten Schrift, solche Krystallgebilde mit fremden Einschlüssen disomatische Krystalle genannt, im Gegensatze zu den normalen, nur eine chemische Substanz enthaltenden monosomatischen Krystallen. Es fragt sich nun: sind die disomatischen Krystalle als Afterkrystalle zu betrachten? Bei vielen derselben, in welchen die eingemengte Substanz bloss eine sehr untergeordnete Rolle spielt, wird dies wohl Niemand bejahen. Allein bei einem Gebilde wie jener krystallisirter Sandstein kann man mit Recht zweifelhaft in der Entscheidung sein; zumal bei solchen Krystallen dieses sogenannten Sandsteins, aus denen der Kalkspath durch spätere Einwirkung (besonders an der Krystalloberfläche) theilweise fortgeführt wurde, so dass das Aeussere derselben keine Spur mehr von Kalkspath erkennen lässt. Verwitterte oder überhaupt chemisch veränderte disomatische Krystalle — bei denen nicht die eingemengte fremde, wohl aber die krystallbildende Substanz theilweise fortgeführt, die äussere Gesammtform aber noch erkennbar erhalten wurde — dürften daher jedenfalls bei Forschungen über Afterkrystalle Berücksichtigung verdienen. Unter den von Blum in verschiedenen Abtheilungen seines Systems als Pseudomorphosen aufgenommenen Gebilden, getrauen wir uns vorläufig folgende als — theils unveränderte, theils veränderte — disomatische Krystalle zu denunciren. Glimmer nach Pinit (II, *a*), Turmalin nach Feldspath (III, *u*), Talk nach Magnesitspath (III, *v*), Chlorit nach Feldspath (III, *z'*), Wolframit nach Scheelit (III, *i''*), Graphit nach Schwefelkies (IV, *a*), Chlorit nach Kalkspath (IV, *t'*). Auch manche andere, in dem Blum'schen Werke nicht behandelte Gebilde, welche erst in neuester Zeit Gegenstände der Betrachtung wurden, wie z. B. Glimmer nach Feldspath, scheinen hierher zu gehören.

Als disomatische Krystalle können auch Krystallgebilde angesehen werden, welche sich von den eben erwähnten zum Theil wesentlich unterscheiden. Eines der bekanntesten Beispiele hiervon sind jene Feldspathkrystalle, deren Kern aus Orthoklas und deren Rinde aus Albit besteht. Ferner hat Hermann gezeigt, dass im Ural Epidotkrystalle vorkommen, deren Inneres durch Orthit gebildet wird. Die interessanten Aspasiolith-Cordierit-Krystalle [1]), welche äusserlich Aspasiolith (im paramorphen Zustande), innerlich Cordierit sind, sowie die Serpentinkrystalle von Snarum [2]), welche eingewachsene Partien von Olivin enthalten, sind ebenfalls Beispiele dieser Art. Zu Niederschöna

[1]) Der Paramorphismus u. s. w. S. 79 bis 83, und einige dort citirte Abhandlungen. Dieses Handwörterbuch, Artikel Pinit; auch in einer daraus abgedruckten Broschüre: „Ueber die chemische Constitution einiger Mineralien".

[2]) Der Paramorphismus u. s. w. S. 55 bis 57. Dieses Handwörterbuch, Artikel Olivin. Auch in einer daraus abgedruckten Brochüre „Olivin, nebst Bemerkungen über Serpentinbildung".

bei Freiberg finden sich, in einem sehr frischen und charakteristischen Porphyr, grosse Feldspathkrystalle, welche äusserlich aus ganz normalem unveränderten Feldspath, innerlich aus einem grünlichen wasserhaltigen Silicat bestehen, welches unmöglich ein Product späterer Zersetzung sein kann, obwohl man es dafür angesprochen hat. Während also bei den meisten der oben erwähnten disomatischen Krystalle die krystallbildende und die eingewachsene Substanz in keiner näheren morphologischen Beziehung zu einander stehen, treten beide in den disomatischen Krystallen der anderen Art als isomorphe (homöomorphe) Körper auf, und bedingen dadurch eine demgemässe regelrechte Begränzung ihrer Massen innerhalb eines Krystall-Individuums. Endlich sind auch noch disomatische Krystalle zu berücksichtigen, bei denen die beiden zu einem Krystall verwachsenen Substanzen zwar nicht isomorph (homöomorph) sind, aber doch eine gewisse Aehnlichkeit in der Krystallform besitzen, namentlich als biax-isomorph gelten können. Dies ist z. B. der Fall bei den aus Feldspath und Quarz (Schriftgranit) bestehenden Krystallen; auch der bereits oben angeführte Sonnenstein kann hierher gerechnet werden, ebenso die bekannte Verwachsung von Cordierit und Chlorophyllit und noch manches ähnliche Gebilde.

Die Unterscheidung von heteromorph-disomatischen, isomorph-disomatischen und homöomorph-disomatischen Krystallen ist also jedenfalls eine in der Natur begründete, wenn es auch, wie bei fast allen Eintheilungen innig zusammenhängender Dinge, hier ebenfalls unmöglich ist, scharf zu theilen, ohne gewaltsam zu trennen.

Unsere im Vorhergehenden angestellten Betrachtungen haben ergeben, dass die Blum'sche Eintheilungsart der Pseudomorphosen — der Aftergebilde überhaupt — bei weitem nicht ausreichend ist, um allen wesentlichen genetischen Verschiedenheiten dieser Gebilde Rechnung zu tragen. Indem wir zunächst eingedenk sind, dass bei Forschungen über Aftergebilde nicht bloss monosomatische, sondern auch disomatische Krystalle Berücksichtigung verdienen, können wir die von monosomatischen Krystallen herrührenden Aftergebilde in folgende Haupt-Abtheilungen bringen:

I. Paramorphosen.
II. Perimorphosen.
III. Pseudomorphosen.

Die Eintheilung der Paramorphosen — in homoaxe, heteroaxe und polyaxe — ist in dem Artikel „Paramorphose“ (erste Aufl. Bd. VI, sowie in der Schrift „Der Paramorphismus“ u. s. w.) auseinandergesetzt.

Eine Eintheilung der Perimorphosen — z. B. in solche mit Kernen von homogener und heterogener Masse — ist möglich, bei der noch unvollkommenen Kenntniss dieser Gebilde aber einstweilen ausser Acht zu lassen.

Die Pseudomorphosen umfassen, zufolge unserer bisherigen Erfahrungen, folgende genetisch verschiedene Gebilde:

A. Monogene Pseudomorphosen.

1) Syngenetische:

a) Umwandlungs-Pseudomorphosen
- α) durch Verlust von Bestandtheilen,
- β) durch Aufnahme von Bestandtheilen,
- γ) durch Austausch von Bestandtheilen.

- b) Verdrängungs-Pseudomorphosen
  - α) durch Differenz der chemischen Verwandtschaft,
  - β) durch Differenz des Löslichkeitsvermögens.

2) Epigenetische:

- a) Umhüllungs-Pseudomorphosen
  - α Gebilde,
  - β Gebilde,
  - γ Gebilde.
- b) Ausfüllungs-Pseudomorphosen
  - α) durch die homogene Masse einer Substanz,
  - β) durch ein mechanisches Gemenge zweier oder mehrerer Substanzen.

B. Polygene Pseudomorphosen.

a) Bigene Pseudomorphosen,
b) Trigene Pseudomorphosen,
c) Tetragene Pseudomorphosen.

Jede dieser Abtheilungen der polygenen Pseudomorphosen kann, wie oben gezeigt wurde, nach den Arten der betreffenden chemischen Processe, welche bei einer solchen Pseudomorphose combinirt auftreten, in Unterabtheilungen gebracht werden. Es genügt hier, dies anzudeuten.

Indem die gedachte ältere Eintheilungsweise diese sämmtlichen Aftergebilde — von monosomatischen und disomatischen Krystallen herrührend, Paramorphosen, Perimorphosen, monogen-syngenetische, monogen-epigenetische und polygene Pseudomorphosen, nebst manchen Gebilden von zweifelhafter Bildungsweise — in den beiden Classen der Umwandlungs- und Verdrängungs-Pseudomorphosen unterzubringen suchte und auch wirklich unterbrachte, musste dies gewaltsame Verfahren natürlich zu den sonderbarsten Collisionen mit den exacten Gesetzen der Chemie und Physik Veranlassung geben. Ein starker Schein der Sonder- und Wunderbarkeit breitete sich dadurch über manches Gebilde aus, welches, bei Lichte betrachtet, zu einem ehrlichen Geschöpfe längst bekannter Kräfte wurde. Allein es will uns bedünken, als sei eine gewisse mystische, wunderbewundernde Naturanschauung einigen Forschern zur anderen Natur geworden, und als wüssten sie es Keinem Dank, der ihnen zur Lösung anscheinender Räthsel behülflich sein will. Diese Forscher wollen Wunder in der Natur — aber keine Natur in den Wundern! Und doch ist wohl nichts natürlicher, als dass in der Natur Alles natürlich zugeht.

Vielfach hat sich in neuerer Zeit die Ueberzeugung geltend gemacht, dass das Studium der Genesis der Aftergebilde zu wichtigen Aufschlüssen über geologische Verhältnisse führen kann. Nicht nur hinsichtlich der Entstehung mancher Gebirgsgesteine können wir dadurch Fingerzeige erhalten, sondern auch in Betreff einiger bisher unaufgeklärter Gangverhältnisse, namentlich gewisser Capricen der launenhaften Erzgänge. Wenn uns aber die Afterkrystalle die Schlüssel zu solchen Schätzen der Wissenschaft und Praxis werden sollen, so müssen wir zunächst mit dem krausen Barte dieser Schlüssel im Klaren sein. Bis es dahin kommt, muss noch mancher Hammer-

schlag und Feilstrich gethan werden. Trotz der bereits vorhandenen gründlichen Beobachtungen über einzelne Aftergebilde, wie wir sie mehreren bewährten Forschern verdanken, ist das uns gegenwärtig zu Gebote stehende Gesammt-Material über diesen Theil der Mineralogie nur ein dürftiges zu nennen. Von verhältnissmässig wenigen Aftergebilden sind wir im Besitze sämmtlicher Daten unserer drei Forderungen (S. 352), und bei nicht allen, wo solche Prämissen vorliegen, hat man richtige Schlüsse daraus gezogen. Wenn sich daher Blum bei Ausarbeitung seines Werkes die Aufgabe stellte, nicht nur alle betreffenden Afterkrystalle genau zu beschreiben, sondern sie auch nach ihrer wesentlichen Verschiedenheit, d. h. nach ihrer Bildungsart, zu classificiren, so war dies grösstentheils ein unmöglich zu erreichendes Ziel. In dieser Hinsicht müssen wir ihn von aller Schuld an den Mängeln und Fehlern seines Werkes freisprechen; um so mehr als nicht jede der von ihm darin aufgenommenen Pseudomorphosen seiner eigenen controlirenden Untersuchung zu Gebote stand. Allein wir können es weniger entschuldigen, dass er bei der Classification seiner Pseudomorphosen so kurzen Process machte, und sie entweder in die Uniform der Umwandlungs- oder in die der Verdrängungs-Pseudomorphosen steckte. Er hätte bei dieser Sonderung seines Corps nothwendigerweise eine Menge Recruten übrig behalten sollen, von denen es sich erst später zeigen musste, zu welcher Waffengattung sie am besten passten. Dieser Fehler: ein vollkommenes System vor der hinreichenden Kenntniss der Species bilden zu wollen, ist leider ein sehr verbreiteter, der sich — namentlich bei uns grübelnden Deutschen — in den verschiedensten Fächern der Wissenschaft geltend gemacht hat. Vorzüglich auf jüngere Forscher, welche *ad verbum magistri* zu schwören gewohnt sind, übt dies einen sehr nachtheiligen Einfluss aus. Wenn sie in einem derartigen frühreifen System Alles streng in Reihe und Glied gestellt erblicken, glauben sie es mit lauter ausgemachten Thatsachen zu thun zu haben, welche ein- für allemal *ad depositum scientiae* gelegt sind. Sollte es nicht vielen jungen Forschern so mit den Afterkrystallen gegangen sein? Und doch giebt es bei diesen so lange verwahrlosten Gebilden noch so ausserordentlich viel zu beobachten und zu forschen, zu verbessern und auszumerzen, dass jede frische Kraft, welche dabei behülflich sein will, ihr gutes Stück Arbeit finden kann. Nur müssen solche jüngere Arbeiter, wenn sie brauchbares Material zu einem einstigen wissenschaftlichen Gebäude liefern wollen, nicht fast ausschliesslich mit dem Kopf, sondern auch mit den Händen forschen. Durch blosse Baupläne ist noch nie ein Gebäude zu Stande gekommen, sondern es gehört planmässige Handarbeit dazu. Um die Natur zu erforschen und *in specie* die Aftergebilde zu studiren, müssen wir zunächst das Material wo möglich aus der Natur selbst herbeischaffen, nicht aber bloss aus den Kästen der Sammlungen, wo sich Manches ganz anders als *in situ* ausnimmt; müssen chemische Reagentien und Apparate, Wage und Gewicht, Goniometer und Gravimeter zur Hand nehmen. In manchen jungen Köpfen steckt aber leider eine solche Fülle von aufwärts strebender Phantasie, dass sie dadurch nur zu leicht über den festen Boden der Thatsachen hinaus gehoben werden. So ist es unter Anderen G. H. Volger in seinen Schriften „Studien zur Entwickelungsgeschichte der Mineralien“ und „Entwickelungsgeschichte der Mineralien der Talkglimmerfamilie und ihrer Verwandten“ gegangen. Dessen eigen-

thümliche Ansichten über den stufenweisen Bildungsprocess der Mineralien, über die — zum Theil wieder in sich selbst zurückkehrenden — Entwickelungsreihen gewisser Magnesia-Verbindungen, über die Nicht-Existenz eines ursprünglichen Minerals, über das Verhältniss zwischen Kalkspath und Arragonit (in einer besonderen kleinen Schrift, nach einer jedenfalls originellen Auffassung, dargestellt) und viele andere chromatropische Bilder einer wirbelnden Phantasie gehören gar nicht in das Gebiet der exacten Wissenschaft, sondern erinnern an eine Zeit, zu welcher derartige Bücher geschrieben wurden wie „Beweis, dass Stickstoff und Kohlenstoff Repräsentanten des Magnetismus im chemischen Process sind". Glücklicherweise ist es nicht zu befürchten, dass eine solche, gegenwärtig mit Recht perhorrescirte „naturphilosophische" — d. h. nicht naturforschende, sondern naturgrübelnde und naturspielende — Richtung wieder grösseres Terrain im Gebiete der Wissenschaft gewinnen könnte; denn die neuere Schule der Naturforschung hat uns zu gründlich darüber aufgeklärt: dass Speculiren ohne Probiren in der Regel *ad undas* führt. *Th. S.*

Afterschörl s. Axinit.

Aftonit s. Aphtonit.

Agalmatolith (von ἄγαλμα, ἀγάλματος Bild, und λίθος, Stein), Bildstein. Seit uralter Zeit verfertigen die Chinesen kleine Götzenbilder (Pagoden) nebst mancherlei anderen Kunstsachen aus weichen, schnitzbaren — oder doch mit Messer und Feile leicht zu bearbeitenden — politurfähigen Steinarten. Viele derartige Gegenstände sind nach Europa gebracht und hier, als Repräsentanten des bizarren chinesischen Geschmacks, begierig gekauft worden. Obgleich es nun weder wahrscheinlich ist, dass die Chinesen sämmtliches Material zu den zahlreichen Bildwerken dieser Art von einer und derselben Fundstätte bezogen haben, noch dass sie stets ein und dasselbe Mineral verschiedener Fundstätten dazu verwendeten, so hat man gleichwohl unrichtigerweise unter der Benennung Agalmatolith — auch Pagodit, Lardit u. s. w. — fast alle Steinarten begriffen, aus welchen die chinesischen Pagoden u. s. w. angefertigt sind. Vauquelin [1]), der zuerst einen dieser Agalmatolithe einer genaueren chemischen Analyse unterwarf, erkannte darin ein wasserhaltiges Thonerde-Kali-Silicat. Klaproth [2]) führt an, dass ihm „von anderweitigen Mineralien, deren sich die Chinesen ebenfalls zu ihren Bildschnitzereien bedienen, auch ein weisser reiner, sehr feinkörniger Marmor" vorgekommen sei. Aber selbst in den Fällen, wo man sich dazu eines weichen (wasserhaltigen) Silicates bediente, kann die ihm von den Chinesen gegebene Pagodenform natürlich nicht — wie eine Krystallform — Bürge einer bestimmten, und zwar der von Vauquelin gefundenen, chemischen Zusammensetzung sein. Indem man also, nach obiger Auffassungsweise, die mineralogische Species Agalmatolith aufstellte, hatte man eine Menge äusserlich einander ähnlicher Steinarten unter einen Hut gebracht, deren wirkliche Identität nichts weniger als verbürgt war. Diese Confusion mag zum Theil dadurch noch vergrössert worden sein, dass in Europa — aus Steinarten, welche dem chinesischen

[1]) Journ. des mines T. XV, p. 244. — [2]) Beiträge Bd. II, S. 190.

Bildsteine gleichen — jene Bildwerke nachgeahmt und die Nachahmungen als chinesische Originale verkauft worden sind. Auch findet man in mineralogischen Lehrbüchern Mineralien von nicht chinesischen Fundstätten der vagen Species Agalmatolith beigezählt, weil sie mehr oder weniger Aehnlichkeit mit den mystischen Pagodensteinen besitzen. Die durch solche Oberflächlichkeiten hervorgerufene Verwirrung lässt sich einigermaassen lichten durch folgende Zusammenstellung der chemischen Constitution aller hierbei in näheren oder weiteren Betracht kommenden Mineralien.

I. Wirkliche und sogenannte chinesische Agalmatolithe.

A. Wasserhaltige Thonerde-Kali-Silicate.

Erste Art. $6 SiO_3$ $3 Al_2O_3$ $1 KO$ $3 HO$.

Hierzu gehören 1) gelber Agalmatolith, nach Vauquelin (Journ. des mines, Nr. 88, p. 257); 2) Agalmatolith, nach Klaproth (Beitr. Bd. V, S. 21); 3) rother Agalmatolith, nach John (Chem. Unters. Bd. I, S. 128).

Die nach obigem Ausdrucke berechnete procentale Zusammensetzung stimmt besonders mit John's Analysen sehr nahe überein.

Zweite Art. $6 SiO_3$ $3 Al_2O_3$ $3 RO$ $3 HO$.

Mit Thomson's Analyse eines Agalmatoliths (Outlines T. II, p. 343.) ziemlich nahe übereinkommend. $3 RO$ ist $=$ KO, CaO, CaO, FeO.

B. Wasserhaltige Thonerde-Silicate.

Erste Art. $3 SiO_3$ $1 Al_2O_3$ $3 HO$.

Diese Zusammensetzungen scheinen zu haben: 1) undurchsichtiger Agalmatolith, nach Klaproth (Beitr. Bd. II, S. 189); 2) Agalmatolith, nach Lychnell (Berzelius Jahresber. Jahrg. XV, S. 218). Die Analysen dieser beiden Agalmatolithe weichen zwar dadurch erheblich von einander ab, dass Klaproth 10 Proc. Wasser, Lychnell dagegen kein Wasser angiebt. Letzteres ist jedoch nicht das Ergebniss der Analyse, sondern eine Willkürlichkeit Lychnell's, der die ungegründete Idee hatte, dass bloss die fixen Bestandtheile derartiger Silicate wesentliche Bestandtheile seien. Er hatte daher den Agalmatolith vor seiner Zerlegung stark geglüht. Nimmt man die Klaproth'sche Wasserbestimmung als annähernd richtig an und leitet das Sauerstoff-Verhältniss von $SiO_3 : Al_2O_3$ aus der Lychnell'schen Analyse ab, so ergiebt sich das oben angegebene Atom-Verhältniss, entsprechend einer procentischen Zusammensetzung von 64,0 SiO_3, 24,0 Al_2O_3 und 12,0 HO.

Zweite Art. $5 SiO_3$ $2 Al_2O_3$ $2 HO$.

Ein von Walmstedt (Oefversigt of K. Vet. Ak. Förhandl. 1848, S. 111) analysirter Agalmatolith hat genau diese Zusammensetzung.

C. Wasserhaltige Magnesia-Silicate.

Die als angebliche Agalmatolithe analysirten Mineralien von dieser Art der Zusammensetzung haben alle die Atom-Proportion $5 SiO_3$ $6 MgO$ $2 HO$, sind also nichts als gewöhnlicher Speckstein.

Dahin gehören 1) Agalmatolith, nach Holger (Berzelius Jahresber. Jahrg. XVIII, S. 228); 2) Agalmatolith, nach Wackenroder (Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXII, S. 8); 3) hellgrüner Agalmatolith, nach

Schneider (Ebendas. Bd. XLIII, S. 316); 4) ölgrüner Agalmatolith, nach Scheerer (Pogg. Annal. Bd. LXXXIV, S. 359).

II. Nicht chinesische, agalmatolithähnliche Mineralien, welche zum Agalmatolith gerechnet worden und sämmtlich wasserhaltige Thonerde-Kali-Silicate sind.

Erste Art. $6\,SiO_3\ 3\,Al_2O_3\ 1\,KO\ 3\,\dot{H}O$.

Von dieser Zusammensetzung — also ganz wie I, A, erste Art — dürfte der von Klaproth (Beitr. Bd. V, S. 21) analysirte Agalmatolith von Nagyag sein.

Zweite Art. $6\,SiO_3\ 3\,Al_2O_3\ 2\,RO\ 3\,\dot{H}O$.

Dieser Atom-Proportion — welche zugleich die des weiter unten angeführten Onkosin ist — nähert sich die Zusammensetzung des Agalmatoliths vom Ochsenkopf im sächsischen Erzgebirge, nach John (Chem. Unters. Bd. I, S. 128).

Dritte Art. $6\,SiO_3\ 3\,Al_2O_3\ 3\,RO\ 3\,\dot{H}O$.

Ein Mineral, in welchem der Diaspor zu Schemnitz eingewachsen vorkommt, die sogenannte Diaspor-Mutter, hat nach Karafiat (Pogg. Annal. Bd. LXXVIII, S. 575) diese Zusammensetzung, welche mit der von I, A, zweite Art, übereinstimmt.

Vierte Art. $6\,SiO_3\ 3\,Al_2O_3\ 3\,RO\ 4^1/_2\,\dot{H}O$.

Der Parophit aus Canada, nach Hunt's Analyse (Americ. Journ. of science [2.] T. XVII, p. 127), führt zu dieser Atom-Proportion.

Fünfte Art. Sogenannter Dysyntribit von Diana und anderen Fundstätten in St. Lawrence County, New-York, nach Smith und Brush (Americ. Journ. of Science [2.] T. XVI, p. 50). Zur näheren Erforschung der chemischen Constitution dieses Minerals — wenn hier nicht mehrere ähnliche Species irrthümlicherweise für ein und dieselbe Species gehalten wurden, was aus der geringen Uebereinstimmung der betreffenden Analysen zu folgen scheint — bedarf es jedenfalls noch fortgesetzter Untersuchungen. Dana rechnet Dysyntribit und Parophit zum Agalmatolith.

III. Mineralien, welche mit einem algamatolithähnlichen Habitus auftreten, und in dieser Hinsicht wie in chemischer Beziehung mit Species der beiden vorhergehenden Classen Verwandtschaft zeigen.

1) Onkosin (s. d.) $6\,SiO_3\ 3\,Al_2O_3\ 2\,RO\ 3\,\dot{H}O$.

Diese Atom-Proportion — welche zugleich die des Agalmatoliths vom Ochsenkopf ist (man sehe II, zweite Art) — dürfte auch der Zusammensetzung des Onkosins von Posseggen im Salzburgischen, nach der Analyse v. Kobell's (Journ. f. prakt. Chem. Bd. II, S. 295) entsprechen.

2) Kaolin (s. d.) hat mitunter einen vollkommen agalmatolithartigen (specksteinartigen) Habitus; so z. B. der Kaolin von Altenberg, welcher in Aftergebilden nach Prosopit [1]) auftritt. Die chemische Constitution des Kaolins lässt sich durch den Ausdruck $4\,SiO_3\ 3\,Al_2O_3\ 6\,\dot{H}O$ darstellen.

3) Neolith (s. d.) von Eisenach und einigen anderen Fundstätten,

[1]) Pogg. Annal. Bd. XC, S. 315.

bildet ebenfalls häufig agalmatolithähnliche Massen. Seine chemische Zusammensetzung wird ausgedrückt durch $6\,SiO_3\ 1\,Al_2O_3\ 3\,RO\ 1\,\overline{H}O$.

Alle diese Mineralien, welche hier in den Abtheilungen I. bis III. angeführt wurden, haben ein specif. Gewicht von 2,75 bis 2,85, selten etwas höher, bis gegen 2,90. Ihre Härte ist zwischen der des Gypses und Kalkspaths. Sie sind mehr oder weniger durchscheinend, fühlen sich fettig an, kleben nicht an der Zunge und lassen sich leicht schnitzen und bearbeiten. Unter diesen gemeinschaftlichen äusseren Charakteren verbergen dieselben ihre verschiedene chemische Constitution. In Bezug auf letztere, welche hier natürlich maassgebend sein muss, können wir zur eigentlichen Agalmatolith-Gruppe von den angeführten Mineralien nur rechnen: I, A, erste und zweite Art; II, erste bis vierte Art; III, 1 (Onkosin). Hiervon scheinen aber identische Species zu sein: I, A, erste Art und II, erste Art; ebenso I, A, zweite Art und II, dritte Art; ferner II, zweite Art und III, 1 (Onkosin). Der amerikanische Agalmatolith, Parophit, steht bis jetzt für sich da. Wir haben also in der Agalmatolith-Gruppe zu unterscheiden:

		Atom-Proportion. $SiO_3 : Al_2O_3 : RO : \overline{H}O$
1)	Chinesischer A. (I, A, erste Art) . . A. von Nagyag (II, erste Art) . .	6 : 3 : 1 : 3
2)	A. vom Ochsenkopf (II, zweite Art) . Onkosin von Posseggen (III, 1) . .	6 : 3 : 2 : 3
3)	Chinesischer A. (I, A, zweite Art) . Diaspor-Mutter (II, dritte Art) . .	6 : 3 : 3 : 3
4)	Parophit von Canada (II, vierte Art) .	6 : 3 : 3 : $4\frac{1}{2}$

Die erste dieser vier Species ist jedenfalls als eigentlicher **Agalmatolith** zu bezeichnen, die zweite als **Onkosin**, die dritte — vorschlagsweise — als **Lardit**, und die vierte als **Parophit**. Was die mineralogischen Formeln dieser vier, vorläufig die **Agalmatolith-Gruppe** ausmachenden Species betrifft, so ergeben sich dieselben aus den angeführten Atom-Proportionen, wie folgt:

	Nach der Theorie des polymeren Isomorphismus.	Nach der älteren Theorie.
Agalmatolith	$\underset{1/2}{(\dot{R})^2}\dddot{Si}^3 + 3\dddot{Al}\dddot{Si}$	$\dot{R}Si^2 + \dddot{Al}^3\dddot{Si}^4 + 3\dot{H}$
Onkosin . .	$\underset{1/3}{(\dot{R})^3}\dddot{Si}^3 + 3\dddot{Al}\dddot{Si}$	$2\dot{R}\dddot{Si} + \dddot{Al}^3\dddot{Si}^4 + 3\dot{H}$
Lardit . . .	$\underset{1/4}{(\dot{R})^4}\dddot{Si}^3 + 3\dddot{Al}\dddot{Si}$	$\dot{R}\dddot{Si} + \dddot{Al}\,\dddot{Si} + \dot{H}$
Parophit . .	$\underset{1/3}{(\dot{R})^3}\dddot{Si}^2 + 2\dddot{Al}\dddot{Si}$	$2\dot{R}\dddot{Si} + 2\dddot{Al}\,\dddot{Si} + 3\dot{H}$

Bei den Formeln nach der Theorie des polymeren Isomorphismus zeigen die unter den Gliedern $(\dot{R})^2$, $(\dot{R})^3$ und $(\dot{R})^4$ befindlichen Brüche $1/2$, $1/3$ und $1/4$ die Menge der Base $\dot{R}$ an, welche polymer-isomorph durch basisches Wasser — 1 Atom $\dot{R}$ durch 3 Atome $\dot{H}$ — vertreten wird. Es bedeutet also z. B. $\underset{1/2}{(\dot{R})^2}$, dass die Hälfte von $(\dot{R})^2$ aus der fixen Base $\dot{R}$ und die andere Hälfte aus basischem Wasser be-

steht; folglich ist $\underset{1/2}{(\dot{R})^2} = \dot{R} + 3\dot{H}$. Ebenso ist $\underset{1/3}{(\dot{R})^3} = 2\dot{R} + 3\dot{H}$ und $\underset{1/4}{(\dot{R})^4} = 3\dot{R} + 3\dot{H}$. Es ist dies dieselbe Bezeichnungsweise, welche zuerst bei der Deutung der chemischen Constitution der Epidote und Vesuviane [1]) in Anwendung gebracht wurde. *Th. S.*

Agaphit, syn. Kalait.

Agar-Agar oder bengalische Hausenblase ist eine Drogue genannt, welche von Martius [2]) beschrieben ist; sie ist eine getrocknete Seealge von Singapore, früher war sie für eine thierische Substanz gehalten. Sie besteht aus kleinen Streifen, welche farblos und durchsichtig sind, und etwa wie die sogenannten Seelen von Federkielen aussehen. Die Alge löst sich in kochendem Wasser fast vollständig auf, und bildet eine grosse Menge einer dichten geschmack- und geruchlosen Gallerte.

Agaricin syn. mit Amanitin.

Agaricus. Bekanntlich dienen in manchen Gegenden gewisse Pilze oder Schwämme als Nahrungsmittel, darunter auch mehre Arten der Gattung Agaricus. Schlossberger und Döpping [3]) haben dieselben nebst einigen anderen untersucht und dabei ihr Augenmerk vorzüglich auf den Stickstoffgehalt gerichtet, indem sie diesen als den Nahrungsstoff repräsentirend betrachten. Sie trockneten die Schwämme bei + 100° C.; der Wassergehalt ist sehr beträchtlich, durchschnittlich 90 Proc. Der Stickstoff- und Aschengehalt des getrockneten Rückstandes ist in der folgenden Tabelle angegeben:

	Stickstoff	Asche
Agaricus deliciosus . . .	4,68	6,9
„ *arvensis* . . .	7,26	19,82
„ *glutinosus* . . .	4,61	4,8
„ *russula*	4,25	9,5
„ *cantharellus* . .	3,22	11,2
„ *muscarius* . . .	6,34	9,0
Boletus aureus	4,7	6,80
Lycoperdon echinatum . .	6,16	5,2
Polyporus fomentarius . .	4,46	3,0
Daedalea quercina . . .	3,19	3,1

Es ergiebt sich hieraus, dass die Schwämme, abgesehen von ihrem bedeutenden Wassergehalte, mehr Stickstoff enthalten als Erbsen und Bohnen, die man sonst zu den nahrhaftesten Substanzen rechnet. Die Asche derselben enthält viel phosphorsaure Salze und der Stickstoffreichthum scheint mit diesen im Verhältniss zu stehen.

Das eigentliche Substrat der Schwämme, ihre Faser, früher Fungin genannt, erhält man durch auf einander folgende Extraction derselben mit Wasser, schwacher Natronlauge, Salzsäure und Weingeist. Sie ist nichts Anderes als Cellulose. Stärkemehl konnten Schlossberger und Döpping nicht bestimmt nachweisen, wohl aber Mannit und auch

---

[1]) Poggendorff's Annal. Bd. XCV, S. 497. — [2]) Jahrbuch f. prakt. Chem. Bd. XIX, S. 219; Pharm. Centralbl. 1850, S. 272. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 106 bis 120.

gährungsfähigen Zucker, sofern nämlich gewisse Arten von Schwämmen, namentlich *Agaricus russula*, *A. cantharellus* und *A. emeticus*, wenn sie in Flaschen einige Tage aufbewahrt wurden, zunächst ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas aushauchten, dann aber deutlich in geistige Gährung übergingen. Die in manchen Agaricusarten sich findende Säure hatte Braconnot Schwammsäure oder Pilzsäure genannt, Bolley fand im *Agaricus piperatus* etwas Fumarsäure, im *Agaricus muscarius* eine Säure, die vielleicht Lichenstearinsäure ist. Dessaigne [1]) fand im *Agaricus muscarius* und *A. tormentosus* neben Fumarsäure noch etwas Aepfelsäure, Citronsäure und Phosphorsäure.

Wp.

Agaricus mineralis. Bezeichnung für Bergmilch, Montmilch, kohlensauren Kalk.

Agat s. Achat.

Agatjaspis s. Jaspis bei Quarz.

Agave. Der Nectar der *A. americana* enthält Rohrzucker neben einem übelriechenden ätherischen Oel. Die Blätter der Pflanze enthalten 1,2 Proc. Rohrzucker, und ein scharfes blasenziehendes ätherisches Oel.

Agedoïle nannte Caventou die aus der Süssholzwurzel (von *Glycyrrhiza glabra*) dargestellte krystallisirbare Substanz, von welcher später Henry und Plisson nachwiesen, dass sie identisch sei mit Asparagin (s. d. Art.).

Fe.

Aggregatform ist gleichbedeutend mit Körperzuständen, davon man drei charakteristisch verschiedene, den starren, den tropfbarflüssigen und gasförmigen unterscheidet, obgleich es an Uebergangsstufen nicht fehlt. — Starr heissen die Körper, deren Theilchen einen grösseren Zusammenhang dadurch verrathen, dass sie jeder von aussen einwirkenden Kraft einen merklichen Widerstand entgegensetzen, und welche darum nicht nur einer Trennung ihrer Theile, sondern auch einer jeden Formänderung mit einer gewissen Kraft widerstehen. Tropfbarflüssig heissen die Körper, deren Theilchen einen so geringen Zusammenhang haben, dass die kleinste Kraft eine Verschiebung derselben, wenigstens im Inneren der Masse, zu bewirken vermag, und welche darum durch ihre eigene Schwere schon genöthigt werden, die Gestalt der Gefässe anzunehmen, in welchen sie eingeschlossen sind. An ihrer Oberfläche bieten auch diese Körper den von aussen einwirkenden Kräften noch einen gewissen Widerstand, und die nach dem Inneren gerichtete Kraft, welche eine Flüssigkeit auf die an ihrer Oberfläche gelegenen Theilchen ausübt, ist die Ursache, dass kleine Massen derselben die Tropfenform annehmen. Bei den gasförmigen Körpern dagegen scheint die gegenseitige Anziehung der Theilchen völlig aufgehoben zu sein, dieselben zeigen vielmehr ein Bestreben, sich von einander zu entfernen (Expansivkraft), und folgen demselben, soweit nicht der Widerstand umschliessender Wände oder der

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVI, S. 44; Annal. de chim. et phys. [3.] T. XLI, p. 93.

durch die Schwere hervorgerufene Druck jenes Bestreben in Schranken hält.

Die Annahme einer quantitativen Steigerung der gegenseitigen Anziehung der kleinen Theilchen allein genügt nicht, den starren Aggregatzustand zu erklären. Denn es ist nicht ersichtlich, warum die Theilchen im Inneren der Masse, wenn sie auch einer noch so grossen, aber von allen Seiten gleichen Anziehung ausgesetzt wären, nicht eben so leicht verschiebbar sein sollten, wie man es in der That bei den tropfbarflüssigen Körpern wahrnimmt. Man ist genöthigt, anzunehmen, dass bei den starren Körpern die Theilchen nach gewissen Richtungen stärker angezogen werden, als nach anderen. In der Regelmässigkeit, mit welcher die kleinen Theilchen sich in den Krystallen lagern, spricht sich die bestimmte Orientirung der Resultanten aus, welche aus der gegenseitigen Anziehung der Moleküle hervorgehen, und die Energie dieser Orientirung ist gross genug, um sogenannte amorphe Körper, ohne dass sie vorher die starre Aggregatform aufgeben, in den krystallinischen Zustand überzuführen. Der amorphe Zucker wird schon in gewöhnlicher, das amorphe Glas in höherer Temperatur krystallinisch, und selbst die schwerst schmelzbaren Metalle, wie das Eisen, der Stahl, gehen unter dem Einflusse lang dauernder heftiger Erschütterungen bei gewöhnlicher Temperatur allmälig in den krystallinischen Zustand über.

Auch in der elastischen Reaction, welche jeder starre Körper innerhalb engerer oder weiterer Gränzen den Kräften entgegensetzt, welche seine Form zu ändern streben, erkennt man die richtende Kraft, welche aus der Anziehung der Moleküle starrer Körper entspringt. Nur, wenn solche äussere Kräfte stark genug einwirkten, um die Moleküle in neue Gleichgewichtslagen überzuführen, bleibt auch die Formänderung bestehen. Die Elasticitätsgränze ist dann überschritten. Ein Draht oder Stab, welcher durch angehängte Gewichte gedehnt wurde, könnte, ohne jene richtende Kraft der Moleküle, nicht wieder in seine frühere Form zurücktreten, wenn die Belastung weggenommen wird, da die Verlängerung, welche die Theilchen von einander entfernte, deren anziehende Kraft verringern musste.

Tropfbare Flüssigkeiten kann man durch äussere Kräfte nicht dehnen. Zu einer Zeit, als man das geringe Maass der Zusammendrückbarkeit, welches diesen Körpern eigen ist, nicht kannte, erhielten sie, im Gegensatz zu den Gasen, den Namen incompressible Flüssigkeiten. Sie lassen sich aber in der That comprimiren, und dass sie, wenn die zusammendrückende Kraft wegfällt, sofort ihr anfängliches grösseres Volumen wieder annehmen, also in diesem Sinne höchst elastisch sind, beruht nicht etwa auf einer Richtkraft der Theilchen, sondern auf der Thätigkeit der Wärme, einer Kraft, welche wir unter allen Umständen der Annäherung materieller Theilchen entgegenwirken sehen.

Die Wärme ist es auch, welche den Gasen die expansive Eigenschaft verleiht, und welches auch die Natur dieser Kraft sei, ob ein Schwingungszustand des zwischen den materiellen Molekülen gelagerten Aethers, oder dieser Moleküle selbst, es ist so gut wie gewiss, dass jeder einfache Körper je nach dem Maasse der Wärme, welche man ihm zuführt, in den drei genannten Aggregatformen, als starrer, tropfbarflüssiger oder gasförmiger Körper erhalten werden könne. Bei dem Wasser liegen diese Aenderungen der Aggregatform und ihre Ab-

hängigkeit von der Wärme für Jedermann zu Tage, bei dem Quecksilber sind sie gleichfalls bekannt genug. Allein auch die früher für unschmelzbar gehaltenen Körper, wie das Platin, sind in hohen Hitzgraden flüssig geworden, und Despretz giebt an, selbst Kohle durch die Wirkung mächtiger elektrischer Säulen geschmolzen und vergast zu haben. Nur wenige Gase haben in niederen Temperaturgraden ihre Luftform behauptet, wenigstens dann nicht, wenn man der Anziehung ihrer Theilchen durch starke äussere Pressung zu Hülfe kam. Man darf also annehmen, dass der Unterschied zwischen den früher so genannten permanenten Gasen und den verdichtbaren (coërciblen) nur ein relativer sei. Bei manchen Gasen, wie z. B. bei der Kohlensäure und schwefligen Säure, ist es selbst gelungen, sie in die starre Aggregatform überzuführen. Zusammengesetzte Körper können nur dann nicht in allen Aggregatformen erhalten werden, wenn die Wärme in den Bestand der chemischen Moleküle eingreift, also die Verbindung löst, ehe der Schmelzpunkt oder Siedepunkt erreicht ist.

Alle Körper, welche ihre Aggregatform zu ändern vermögen, enthalten im gasförmigen Zustande eine grössere Wärmemenge als im flüssigen, in diesem mehr als im starren. Auch ist ein Körper bei gleicher Wärmemenge niemals zweier Aggregatzustände fähig. Wohl aber ist dies, innerhalb enger Gränzen, bei gleichen Temperaturen möglich. Wasser lässt sich, bei völliger Ruhe, bis zu — 15° C. erkalten, ohne zu gefrieren. Dann aber reicht eine geringe Erschütterung hin, dieses labile Gleichgewicht zu lösen; das Wasser erstarrt, unter Abgabe seiner Schmelzwärme, plötzlich zu Eis.

Die Uebergangszustände vom starren in den tropfbarflüssigen Zustand sind bekannt genug. Diamant, Platin, Silber, Blei, Wachs, Butter, Terpentinöl, Wasser, Alkohol, Aether bilden eine Reihe vom Extrem des starren zu dem des tropfbarflüssigen Zustandes. Man kann die Temperatur nicht erreichen, aber sie ist nach allen Analogien denkbar, wo alle diese Körper vollkommen starr sein würden. — Die gesättigten Dämpfe stehen auf der Gränzlinie zwischen der tropfbarflüssigen und gasförmigen Aggregatform, die geringste Wärmeentziehung lässt Tropfen entstehen, die geringste Wärmezufuhr eine grössere Menge Flüssigkeit in die Gasform sich auflösen. Selbst unter den noch zur Zeit permanenten Gasen giebt sich in der grösseren oder geringeren Abweichung von dem Mariotte'schen Gesetze ein weniger oder mehr vollkommener Gaszustand zu erkennen. Noch mehr treten jene Abweichungen freilich bei den leichter verdichtbaren Gasen, wie bei der Kohlensäure und der schwefligen Säure, hervor. — Einen Mittelzustand zwischen dem tropfbarflüssigen und gasförmigen Zustand in der Bläschen- oder Nebelform als besondere Aggregatform anzunehmen, ist kein genügender Grund vorhanden. *Zr.*

Agriculturchemie nennt man die auf Landwirthschaft im weiteren Sinne angewandte Chemie (s. d. Art.).

Agrostemmin hat H. Schulze[1]) ein aus dem Samen von *Agrostemma Githago* von ihm dargestelltes, aber nicht analysirtes Alkaloid genannt. Es findet sich, nach ihm, besonders in den Samenschalen angehäuft. Der ganze Samen wird mit schwachem Alkohol, welcher

[1]) Archiv der Pharmacie Bd. L, S. 298 u. Bd. LVI, S. 163.

mit etwas Essigsäure angesäuert ist, ausgezogen, die durch Abdampfen eingeengte Flüssigkeit mit Magnesia versetzt, und der getrocknete Niederschlag mit Alkohol extrahirt. Beim Verdunsten scheidet sich das Agrostemmin krystallinisch aus. Nach wiederholtem Umkrystallisiren schiesst es in gelblich weissen Blättchen an, welche bei gelindem Erwärmen schmelzen, in Wasser unlöslich, aber in Alkohol leicht löslich sind und diesem eine alkalische Reaction ertheilen.

Durch Neutralisation mit verdünnten Säuren und Verdunsten der Auflösungen erhielt Schulze zum Theil wohl krystallisirende Salze. Das schwefelsaure Salz ist in Alkohol und heissem Wasser löslich, das phosphorsaure scheidet sich durch doppelte Zersetzung als voluminöser Niederschlag ab. Durch Fällung einer alkoholischen Lösung von Agrostemmin mit Platinchlorid soll sich ein Platindoppelsalz als röthlichbrauner krystallinischer Niederschlag bilden. Auch das Agrostemmin-Goldchlorid schiesst aus der alkoholischen Lösung langsam in körnigen gelben Krystallen an.

Durch Kalilauge wird das Agrostemmin beim Kochen unter Ammoniakentwickelung zersetzt. Die Lösung giebt nachher mit Salzsäure einen weissen Niederschlag. Von concentrirter Schwefelsäure wird es anfangs roth gefärbt, zuletzt geschwärzt. *(H. K.) Fe.*

Agtstein s. Bernstein.

Agusterde. Mit diesem Namen bezeichnete Trommsdorf eine von ihm im Jahre 1800 im sogenannten sächsischen Beryll (Apatit von Johann-Georgenstadt) gefundene und für eigenthümlich gehaltene Erde, von der indess Vauquelin im Jahr 1803 bewiesen hat, dass sie nichts Anderes als basisch phosphorsaurer Kalk (regenerirter Apatit) ist.

Agustit s. Beryll.

Ahornzucker. Der Saft aller Ahornarten besitzt einen süssen Geschmack, und enthält als Hauptbestandtheil krystallisirbaren Zucker, der im reinen Zustande vollkommen identisch ist mit dem Rohrzucker aus dem Zuckerrohr. In Nordamerika wird schon seit langer Zeit aus den dort einheimischen Ahornarten, besonders dem Zuckerahorn (*Acer saccharinum*), Zucker gewonnen. Der Gehalt des Saftes an Zucker ist je nach den Ahornarten verschieden. Versuche, die im Frühling 1834 in Giessen mit grosser Sorgfalt angestellt wurden, ergaben folgende Resultate:

Von *Acer saccharinum* wurde aus 6400 Loth Saft (200 Pfund) 185 Loth Zucker erhalten, mithin 2,89 Proc.; ferner gab der Saft von

Acer campestre	2,5	Proc. Zucker
„ *dasycarpum* . . .	1,9	„ „
„ *negundo*	1,12	„ „
„ *pseudoplatanus* . . .	0,9	„ „
„ *platanoides*	1,1	„ „
„ *rubrum*	2,5	„ „

Auch in Nordamerika soll der Saft des Zuckerahorns etwa 2,5 Proc. Zucker enthalten. Es ist nicht zu bezweifeln, dass Klima so wie Witterung einen wesentlichen Einfluss auf die Menge des Saftes so wie auf den Gehalt an Zucker haben. Im Durchschnitt ist der Saft um so

zuckerreicher, je weniger davon erhalten wird, so dass im Durchschnitt die verschiedenen Ahornarten nahe gleich viel Zucker geben mögen. Ein Bohrloch am Stamm eines Zuckerahorns gab 14,1 Pfund Saft, während eine gleich weite Oeffnung am Stamm eines *Acer platanoides* in gleicher Zeit 29,1 Pfund Saft lieferte.

Ausser Zucker, einigen weinsauren und citronensauren Salzen, enthält der Saft kaum noch fremde Bestandtheile, namentlich enthält er keinen Schleim und keine freie Pflanzensäure, welche so häufig die Krystallisirbarkeit des Zuckers verhindern und vernichten. Aus diesem Grunde ist die Gewinnung des Zuckers aus den Ahornarten mit wenig Umständen und Schwierigkeiten verknüpft. Die Bäume werden im Februar oder Anfang März, sobald der Saft zu steigen beginnt, 2 bis 3 Fuss vom Boden an, vermittelst Bohrer von 2 bis 3 Linien im Durchmesser, 2 bis $2^{1}/_{2}$ Zoll tief angebohrt, in die Löcher Röhren von Schilf oder Holz eingesteckt, und der Saft in Krügen oder anderen Thongefässen aufgefangen; er wird noch den nämlichen Tag so rasch als möglich in kupfernen oder eisernen Kesseln bis zum dünnen Syrup eingekocht, in flache Schüsseln (Krystallisirgefässe) vertheilt und an der Luft bis zum völligen Festwerden stehen gelassen. Schneller geschieht das Krystallisiren in geheizten Zimmern oder durch Einkochen bis zur Fadenprobe. Die auf der Oberfläche des Syrups sich bildende Kruste wird von Zeit zu Zeit zerbrochen und mit dem Syrup durcheinandergemengt.

Sind die Gefässe, worin der Saft aufgefangen wird, von Holz, so müssen sie, um das Sauerwerden des eingedrungenen oder anhängenden Saftes zu verhüten, jeden Abend mit Kalkwasser oder einer sehr dünnen Kalkmilch ausgewaschen werden; überhaupt ist die höchste Reinlichkeit eine unerlässliche Bedingung bei dieser Zuckergewinnung.

Wenn man den Saft über Nacht stehen lässt, so ist er meistens des Morgens sauer und enthält keinen Zucker mehr; die kleinste Quantität von sauer gewordenem oder in Gährung begriffenem Saft vernichtet binnen einer halben Stunde die Krystallisirbarkeit einer grossen Menge frischen und guten Safts. Aus diesem Grunde ist es zweckmässig, auf 500 Pfund Saft 1 Loth trockenes Kalkhydrat zuzusetzen, und erst nach dem Klären einzukochen.

Der durch blosses Einkochen des Saftes erhaltene Rohzucker ist im trockenen Zustande hellbraun oder braun, von sehr angenehmem, vanilleähnlichem Geschmack, und lässt sich, sowie der Rohrzucker, leicht raffiniren.

In den Wäldern von Nordamerika wurden im Jahr 1811 gegen 69000 Centner Ahornzucker gewonnen, davon im Staate Ohio etwa 30000, und in Kentucky gegen 25000 Centner; 1840 betrug die Production in den Vereinigten Staaten über 350000, und 1850 342500 Centner [1]). Nach den hier gemachten Erfahrungen leiden die Bäume nicht im geringsten durch das Anbohren und Abzapfen des Saftes, im Fall man nicht zu viel Bohrlöcher an einem Stamm anbringt; drei Löcher muss man als das Maximum betrachten. Die Löcher werden, sobald der Saft nicht mehr fliesst, durch Einschlagen von Pfropfen von Holz verschlossen. In den Hinterwäldern Amerikas, wo die Ansiedler

[1]) Report of the Commiss. of patents 1858, Washington; Dingler's polytechn. Journ. Bd. CXLI, S. 80.

sich oft nur schwierig anderen Zucker verschaffen könnten, wo überdies das Brennmaterial, welches erforderlich ist, um zur Erzeugung von 1 Pfund Zucker etwa 49 Pfund Wasser zu verdampfen, in keiner Hinsicht Kosten verursacht, ist die Gewinnung von Ahornzucker ganz am Platz. In Europa könnte nicht davon die Rede sein, sowohl wegen der Kosten, als wegen des geringen zu erzielenden Quantums, welches den Bedarf an Zucker nicht decken könnte. An eine fabrikmässige Gewinnung von Zucker aus Ahornsaft wäre auch deshalb nicht zu denken, weil der Saft sich in keiner Weise aufbewahren lässt, und der ganze Betrieb nur 2 bis 3 Wochen im Jahre dauern könnte. *(J. L.) Fe.*

Ajuga reptans. Die Pflanze, welche in der Lechthalebene gewachsen war, enthielt, Anfang Juni gesammelt, 84,3 Proc. Wasser und 10,4 Proc. Asche (a); die auf der die Ebene begränzenden Hügelreihe gewachsenen Pflanze (b) enthielt, Ende Juni gesammelt, 81,6 Proc. Wasser und 9,5 Proc. Asche. — Die Asche beider Pflanzen enthält nun in 100 Theilen:

	(a)	(b)
Kali	37,31	36,39
Natron	—	4,81
Kalk	23,73	15,70
Magnesia . . .	10,70	5,43
Eisenoxyd . . .	2,79	1,70
Manganoxydoxydul	Spur	2,29
Phosphorsäure . .	5,46	5,51
Schwefelsäure . .	3,63	3,68
Chlorkalium . .	5,04	—
Chlornatrium . .	2,66	2,78
Kieselsäure . .	8,61	21,71

Fe.

Akcethin[1]) hat Zeise eine ganz unvollständig untersuchte Substanz genannt, welche er bei Einwirkung von Schwefel auf mit Ammoniakgas gesättigtes Aceton erhielt; die hierbei sich bildende braune dickflüssige alkalische Masse wird nämlich bei sehr allmälig steigender Hitze destillirt; zwischen 120° und 200° C. bildet sich dann ein krystallinisches Sublimat, welches unter anderen Körpern Schwefelammonium enthält; wird dieses Sublimat aus Alkohol umkrystallisirt, so bilden sich rhomboëdrische geruchlose Krystalle von Akcethin, die bei 150° C. schmelzen, und bei höherer Temperatur unzersetzt sublimiren; sie lösen sich sehr schwer in Wasser; ihre Lösung reagirt alkalisch. *Fe.*

Akmit, Achmit (von ἀκμή, Spitze, in Bezug auf die spiessähnliche Zuspitzung seiner Krystalle), ein vom Professor Ström zuerst beschriebenes norwegisches Mineral, welches von Berzelius analysirt und in Bezug auf jene charakteristische äussere Form benannt wurde. Nach Berzelius und Rammelsberg entspricht die chemische Zusammensetzung des Akmits der Formel

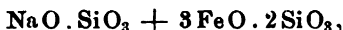


$$NaO . SiO_3 + Fe_2O_3 . 2 SiO_3,$$

in welcher man sich einen Theil Eisenoxyd durch (3,1 bis 3,25 Proc.)

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIX, S. 371.

Titanoxyd ersetzt denken muss. Seiner Krystallform und Spaltbarkeit nach, ist der Akmit durchaus als ein Augit zu betrachten; seine chemische Constitution dagegen scheint dem zu widersprechen. Doch lässt sich letztere auf eine Weise betrachten, welche diesen Widerspruch aufhebt. Nimmt man nämlich an, dass — wie es bereits durch mehrere ähnliche Fälle bestätigt wird — 1 Atom Eisenoxyd unter gewissen Umständen 3 Atome Eisenoxydul isomorph zu vertreten vermag, so ist obige Formel in diesem Sinne identisch mit:



$$NaO . SiO_3 + 3 FeO . 2 SiO_3,$$

welches die Gestalt der gewöhnlichen Amphibol-Formel ist. Da aber Mineralien von der chemischen Constitution eines Amphibols nicht bloss in Amphibol-Form, sondern auch in Augit-Form zu krystallisiren vermögen, so ist dadurch ein genügender Aufschluss über den Zusammenhang der augitischen Krystall-Gestalt des Akmits mit dessen chemischer (Amphibol-) Constitution gegeben. Der Akmit ist mithin eine von den Mineralspecies, durch deren chemische Constitution der polymere Isomorphismus — wie zuerst Dana gezeigt hat — durch den speciellen Fall bereichert wird: dass R_2O_3 unter gewissen Umständen isomorph mit $3RO$ sein kann. Auch die augitische Krystallform des Spodumen (s. d.) bestätigt dieses Gesetz.

Der Akmit ist von bräunlich oder grünlich schwarzer Farbe, glasglänzend, fast undurchsichtig, etwas härter als Orthoklas und von einem specif. Gewicht = 3,43 bis 3,53. Von Säuren wird er nur unvollkommen zersetzt. Vor dem Löthrohre auf Kohle schmilzt er leicht zu einer schwarzen magnetischen Kugel. Findet sich bei Rundemyr im Kirchspiel Eker im südlichen Norwegen, auf der Saasen-Eisensteingrube desselben Kirchspiels und beim Hofe Klep in der Umgegend von Porsgrund. Er scheint einen accessorischen Gemengtheil des in jenen Gegenden in mehreren Gängen auftretenden Zirkonsyenits zu bilden.

Th. S.

Akontit. Unter diesem Namen unterscheidet Breithaupt, nach äusseren Charakteren, eine besondere Art des Arsenikkies (s. d.). *Th. S.*

Akyari ist der Name eines aus Guiana kommenden Harzes oder Gummis, dessen Abstammung unbekannt ist. Die Eingebornen sollen es zu Räucherungen bei Brustbeschwerden anwenden. *Wp.*

Alabandin, syn. Manganglanz.

Alabaster (*Alabastrite — Albâtre gypseux. — Granular Gypsum*). Der technische Name für den natürlich vorkommenden körnigen Gyps oder schwefelsauren Kalk. Der Alabaster ist das unter den Gypsen, was unter den Kalksteinen der Marmor, und, wie dieser, wird er häufig zu Sculpturarbeiten, besonders denen kleinerer Art, angewandt. Sehr geschätzt zu diesem Behuf ist der feinkörnige, härtere, schneeweisse und durchscheinende Alabaster, welcher zu Volterra bei Florenz gebrochen wird. Schon die Alten machten aus dem Alabaster allerlei kleine Geräthe, z. B. Büchsen, Vasen, Lampen (wie denn ἀλάβαστρος eine Balsambüchse war), und noch gegenwärtig bildet die Verfertigung derselben in Italien einen eigenen Gewerbszweig. *P.*

Alabastrites. Ein jetzt nicht mehr übliches Synonym für

Alabaster, auch wohl bloss für den dichten Gyps. Aeltere Mineralogen bezeichneten damit einen harten Kalksinter. *P.*

Alalit s. Diopsid bei Augit.

Alanin. Zersetzungsproduct des Aldehyds (s. Abkömmlinge desselben).

Alantin, syn. für Inulin (s. d. Art.) wegen des Vorkommens in der Alantwurzel von Inula Helenium.

Alantkampher s. Helenin.

Alaun (*Alun*, *Alum*, *Alumen*) ist eine Bezeichnung, die in doppeltem Sinne gebraucht wird. Ursprünglich, und im engeren Sinne jetzt noch, gilt dieser Name dem Doppelsalz aus schwefelsaurer Thonerde mit schwefelsaurem Kali und 24 Aeq. Wasser ($KO . SO_3 + Al_2O_3 . 3 SO_3 + 24 aq.$). Man nennt aber auch Alaune eine Reihe analog zusammengesetzter Doppelsalze mit 24 Aeq. Wasser, die im regulären System krystallisiren und in welchem die eine der Basen die Zusammensetzung MO, die andere die Zusammensetzung M_2O_3 hat, während die Säure auf 1 Aeq. Radical 3 Aeq. Sauerstoff enthält. Die allgemeine Formel für dieselben wäre sonach ($MO . RO_3 + M_2O_3 . 3 RO_3 + 24 aq.$). Die Basen MO, welche sich einander vertreten können, sind zunächst Kalium-, Natrium- und Ammoniumoxyd. — Lithiumoxyd, dem man ebenfalls die Fähigkeit diese drei Basen zu substituiren zuschrieb, kann nach Rammelsberg keine dem Alaun entsprechend zusammengesetzte Verbindung eingehen. Die Basen M_2O_3 in Alaunen vorkommend, sind ausser Aluminiumoxyd, Eisenoxyd, Manganoxyd, Chromoxyd. An der Stelle der Säuren RO_3 ist bis jetzt ausser Schwefelsäure nur Chromsäure getroffen worden. Diesem nach entspricht die Zahl der vorkommenden Alaune der Anzahl der möglichen Combinationen unter den Basen KO, NaO, NH_4O, und jenen Al_2O_3, Fe_2O_3, Mn_2O_3, Cr_2O_3 mit den Säuren SO_3 oder CrO_3 zu Doppelsalzen von obiger allgemeiner Formel.

Man giebt häufig der Bezeichnung „Alaun“ eine noch weitere Ausdehnung, und rechnet hierher auch die schwefelsauren Doppelsalze, in welchen das Alkali durch eine organische Base ersetzt ist. Will[1]) stellte so ein in farblosen regulären, dem Alaun ähnlichen Octaëdern krystallisirendes Doppelsalz aus schwefelsaurem Eisenoxyd mit schwefelsaurem Chinin dar; die Zusammensetzung der Krystalle konnte freilich wegen zu geringer Menge derselben nicht ermittelt werden. Dagegen sind in neuester Zeit solche Alaune mit den zusammengesetzten Ammoniakbasen erhalten; Alth[2]) untersuchte das schwefelsaure Thonerde-Methylamin und -Amylamin ($Al_2O_3 . 3 SO_3 + C_2H_5N . HOSO_3 + 24 aq.$; und $Al_2O_3 . 3 SO_3 + C_{10}H_{13}N . HO . SO_3 + 24 aq.$); Schabus erhielt das schwefelsaure Thonerde-Trimethylamin; Stenner und Kanmer stellten das schwefelsaure Thonerde-Aethylamin dar; alle diese Salze haben die Krystallform wie der Kali-Alaun, und die analoge Zusammensetzung. Es ist hier also an die Stelle des Alkalimetalloxyds das Oxyd eines zusammengesetzten Radicals getreten, wie dies aber auch schon bei dem Ammoniak-Alaun der Fall ist; die

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLII, S. 111. — [2]) Wiener Acad. Bericht, Bd. XII, S. 664; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1854, S. 16 u. S. 474.

Atomencomplexe der zusammengesetzten Radicale treten hier an die Stelle des Kaliums, ohne die reguläre Form der Verbindung und ihre Zusammensetzung ($M_2O_3 . 3RO_3 + MO . RO_3 + 24$ aq.) zu verändern, sind also hier demselben isomorph.

Die sogenannten Mangan-, Magnesia- und Eisenoxydul-Alaune, in welchen das Alkali durch Manganoxydul, Magnesia oder Eisenoxydul vertreten ist, haben freilich auch noch die analoge Zusammensetzung wie der gewöhnliche Alaun, gehören aber einem anderen Krystallsysteme an und können daher nicht wohl zu den eigentlichen Alaunen gezählt werden. Dasselbe gilt von den künstlichen Verbindungen von schwefelsaurem Eisenoxyd mit Kupferoxyd ($Fe_2O_3 . 3SO_3 + CuO . SO_3 + 24$ aq.) und den entsprechenden Doppelsalzen des schwefelsauren Eisenoxyds mit Magnesia oder Zinkoxyd, welche Bastick [1]) dargestellt hat, die Salze haben wohl die Zusammensetzung der Alaune, die ersten beiden konnten aber nur in warzigen Krystallisationen erhalten werden, das letzte krystallisirt in Prismen.

Noch elastischer aber als selbst bei den letzten Verbindungen muss der Begriff des Isomorphismus aufgefasst werden, wenn wir eine Verbindung $3NaO . {}_cPO_5 + NaF + 24$aq., die auch in regelmässigen Octaëdern krystallisirt, nach Briegleb's [2]) Vorschlag, in die Gruppe der Alaune zählen wollen. Man vergleiche über diese Verhältnisse die Artikel Isomorphismus und polymerer Isomorphismus.

Gewöhnlicher Alaun.

Kalialaun (*Alun*, *Alum*, *Alumen*), der gewöhnliche Alaun, worunter wir das schwefelsaure Thonerdekali mit 24 Aeq. Wasser, $Al_2O_3 . 3SO_3 + KO . SO_3 + 24$aq., verstehen, findet sich zuweilen in vulcanischen Gegenden, obschon nur selten in einer zu technischer Ausbeutung hinreichenden Menge fertig gebildet als dünner Anflug oder faserige Auswitterung, vornehmlich auf Gesteinen, die Kali und Thonerde enthalten und den Dämpfen von schwefliger Säure ausgesetzt sind. In Solfatara bei Neapel wird dieser Alaun durch Abschaben gesammelt, in Wasser gelöst, die Lösung in bleiernen Pfannen, die in den Boden eingegraben sind und dessen Temperatur annehmen (40° C.), verdampft und das ausgeschiedene Salz durch Wiederlösen und Abdampfen gereinigt.

Der Alaun wird meistens dargestellt:

1) Aus Alaunstein oder Alunit; dieses ist ein rhomboëdrisch krystallisirendes Mineral, dem alle Bestandtheile des Alauns, nur in anderen Verhältnissen zukommen, und das sich gewöhnlich eingeschlossen in Drusenräumen oder auf Gängen des Alaunfels an verschiedenen Orten, wie zu Solfatara bei Neapel, zu Tolfa im Kirchenstaate, am Puy de Garcy in der Auvergne, in der Beregher Gespannschaft in Ungarn, auf der Insel Milo im griechischen Archipel und anderwärts findet; es ist ein zur Alaunfabrikation viel häufiger, besonders früher, benutztes Material.

Analysen des Alaunsteins finden sich von Collet Descotils und v. Cordier.

---

[1]) Pharm. Journ. Trans. T. XIII, p. 689. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 95.

Das Verhältniss von	Schwefelsäure	Kali	Thonerde	Wasser
ist nach Ersterem	35,6	13,8	40,0	10,6
nach Letzterem	35,5	10,02	39,65	14,83

Rammelsberg leitet aus letzterer Analyse die Formel $KO . SO_3 + Al_2O_3 . 3 SO_3 + 3 (Al_2O_3 . 3 HO)$ ab, nach welcher der Alunit als wasserfreier Alaun mit überschüssigem Thonerdehydrat oder als basischer Alaun angesehen werden kann.

Der Alaunfels, das Muttergestein des Alunit, wurde mehrmals analysirt, aber nicht mit übereinstimmendem Resultat hinsichtlich der zur Alaunbildung nöthigen Bestandtheile, weder nach ihrer absoluten Menge noch nach dem relativen Verhältniss unter einander. Nur das geht aus diesen Analysen hervor, dass der wesentlichste Unterschied zwischen Alunit und Alaunfels in einem grösseren oder geringeren Kieselerde- (Quarz-) Gehalt des letzteren liegt. Unter den aus Alaunstein, beziehungsweise Alaunfels gewonnenen Alaunen geniesst das grösste Ansehen derjenige von Tolfa bei Civita-Vecchia im Kirchenstaat, der unter dem Namen „römischer Alaun“ (*Alun de Rome*, *Roman alum*) allenthalben bekannt ist und namentlich früher besonders geschätzt war.

Der Darstellung des Alauns aus Alaunfels liegen folgende Verhältnisse zu Grunde. Der Alaunstein ist für sich nicht löslich, und es lässt sich auch nicht gewöhnlicher Alaun daraus durch Wasser ausziehen. Nach dem Rösten aber ist das letztere möglich. Der Röstprocess scheint seine Wirkung darin zu haben, dass das Alaunerdehydrat zerlegt und dessen Wasser ausgetrieben wird. Im entwässerten Zustand setzt es keinen Widerstand der Auflöslichkeit des Alauns entgegen, während es als Hydrat mit dem schwefelsauren Doppelsalz sich zu einer basischen und unlöslichen Verbindung vereinigt. Demnach kommt es bei dem Röstprocess darauf an, dass das Alaunerdehydrat sämmtlich sein Wasser verliere. Weil aber Alaun durch stärkeres Erhitzen in Schwefelsäure, schweflige Säure, Sauerstoff und in zurückbleibende Alaunerde, die mit dem schwefelsauren Kali zusammensintert, zerfällt, muss zu starkes Erhitzen vermieden werden.

Das Rösten des Alaunfels geschieht in Haufen oder in Oefen, welche den Kalkbrennöfen ähnlich construirt sind. Man beendigt den Process, sobald schweflige Säure sich zu entwickeln beginnt. In den Oefen nimmt der Process 5 bis $5^1/_2$ Stunde in Anspruch. Es erfolgt nun ein Verwitterungs- und Auslaugungsprocess, den man einleitet durch Aufhäufen der gerösteten Steine in gemauerten Behältern und tägliches Befeuchten mit wenig Wasser. Das ablaufende Wasser kann sich in Gräben ansammeln; die Haufen sinken allmälig zusammen und bilden eine mehr schlammartige Masse, welche in flachen Siedegefässen heiss ausgelaugt wird. Grössere Knollen, die bei dem Verwitterungsprocess nicht zerfallen sind, werden aus den Pfannen ausgezogen und neuer Röstung unterworfen. Nach dem Auslaugen mit heissem Wasser folgt ein zweites mit kaltem. Die Lauge wird durch Abdampfen concentrirt und dann zum Krystallisiren in die Wachsgefässe gefüllt. Es ist in ihr immer ein röthlicher, Eisenoxyd haltiger Schlamm fein vertheilt, der sich den Krystallen beigemengt am Boden absetzt. Die trübe Mutterlauge wird mit Schöpfvorrichtungen aus den Wachsfässern in Cisternen abgezogen, um darin die schlammigen Theile abzusetzen, welche, noch Alaun enthaltend, der nächsten Auslaugung beigegeben

werden. Aus dieser Mutterlauge setzt sich vorzugsweise nur cubischer Alaun ab.

2) Aus den Alaunerzen möchte wohl die grösste Menge des vorkommenden Alauns gewonnen werden. Unter Alaunerz versteht man zwei lithologisch und geologisch verschiedene, ihrer qualitativen Zusammensetzung nach aber ziemlich übereinstimmende Gesteinsbildungen. Das eine ist der Alaunschiefer, das andere die sogenannte Alaunerde, ein Name, der freilich hier nicht in seinem gewöhnlichen Sinn als Aluminiumoxyd oder Thonerde zu nehmen ist.

Der Alaunschiefer ist ein Thonschiefer, gewöhnlich dem Uebergangsgebirge angehörig, oft aber auch etwas neueren Bildungen näherliegend, der mit organischer Substanz und mit Schwefelkies in höherem oder geringerem Grade durchzogen ist und daher seine schwärzliche Farbe und den stellenweise vorkommenden gelben Glanz hat. Er findet sich in Scandinavien, am Harz, in Thüringen, Schlesien, am Niederrhein, in den Vogesen, in Schottland, am Ural und mehreren anderen Orten.

Die Alaunerde hat nicht deutliche schiefrige Structur, sie ist eine weiche, derbe, zerreibliche, gewöhnlich dunkelbraune Masse, die am häufigsten in der Nachbarschaft tertiärer Braunkohlen sich findet, wie im Oderthal an mehreren Stellen, am Rhein, in der Picardie in Frankreich und an anderen Orten. Auch in diesem Gestein bildet Schwefeleisen einen gewöhnlichen Gemengtheil. Wir haben in beiden Alaunerzen also Thonerdesilicat und Schwefelkies, das erste als Hauptgestein, das letztere als zufälligen Gemengtheil. In keinem der beiden Alaunerze finden wir also fertigen Alaun und von den zur Alaunbildung dienlichen Bestandtheilen nur das Aluminiumoxyd und Schwefel. Je nach dem Zustande der Vertheilung des Schwefelkieses in den Erzen, ferner je nach der Lockerheit oder Dichtigkeit des Gesteins und dem Reichthum an verbrennlicher organischer Substanz treten entweder ohne weiteres Zuthun in denselben, sobald sie an die Luft kommen, chemische Veränderungen ein, oder diese werden eingeleitet durch lockeres Schichten auf Haufen mit Brennmaterial und Anzünden. Im ersteren Falle steigert sich der, in Sauerstoffaufnahme bestehende Process nicht selten so, dass er die zur Entzündung und zum Fortbrennen der bituminösen Theile nöthige Wärme entwickelt. Das nächste Resultat dieses, unter Luft- und Feuchtigkeitszutritt stattfindenden chemischen Vorgangs ist die Oxydation des Schwefels und des Eisens und die Bildung von schwefliger Säure, Schwefelsäure, Eisenoxydul und Eisenoxyd. Bei zu hoch gesteigerter Hitze, die deshalb vermieden werden muss, entweicht leicht schweflige Säure, während sie sonst Gelegenheit hat, sich mit Thonerde zu verbinden und schwefligsaure Thonerde, die sich bald in schwefelsaure Thonerde verwandelt, zu bilden. Bei gut geleiteter Röstung sollte also das zweite Aequivalent Schwefel des Doppelschwefeleisens zur Bildung von schwefelsaurer Alaunerde verwendet werden, während das erste ein Eisensalz bildet. Aber auch von diesem kommt im weiteren Verlauf noch etwas Schwefelsäure der Alaunerde zu. Das Eisenoxydulsalz wird nämlich durch Sauerstoffaufnahme in Eisenoxydsalz, und zwar zunächst in $Fe_2O_3, 2SO_3$ verwandelt. Dies Salz hat viele Neigung, theils mit schwefelsaurem Kali (dessen Bildung durch den Kaligehalt des Gesteins oder Brennmaterials, wenn auch nur in geringer Menge, ermöglicht ist), theils für sich allein

basische, noch schwefelsäureärmere Verbindungen einzugehen, in welchen das Verhältniss von $Fe_2O_3 : SO_3 = 1, 2, 3, 4$ bis $6 Fe_2O_3 : 1 SO_3$ ist. Dadurch werden also entsprechende Mengen von Schwefelsäure frei, welche der Thonerde zukommen. Die Möglichkeit der Bildung von $Fe_2O_3, 3SO_3$, das mit KO, SO_3 Eisenalaun bildet, ist dabei freilich auch gegeben, aber das Salz zersetzt sich sogleich, da, wie bestimmt nachgewiesen worden, die Verbindung $Fe_2O_3 . 3SO_3$ durch die $Fe_2O_3, 2SO_3$ aus dem Eisenalaun ausgeschieden wird. Dass Kalk oder Magnesia als Gemengtheil des Alaunschiefers nur ungünstig wirken können, weil sie Schwefelsäure entziehen, ist begreiflich. Schiefer von irgend erheblichem Kalkgehalt werden deswegen gar nicht gebraucht. Möglichst langsamer und gleichmässiger Verlauf des Röstprocesses ist die erste Bedingung reichlicher Ausbeute. Das Rösten und Verwittern dauert Wochen, oft Monate lang, und zwar länger bei den Erzen, die, sich selbst überlassen, ohne hinzugebrachtes Brennmaterial dem Process unterworfen werden. Durch die Verwitterung der Alaunerze sind also schwefelsaure Salze gebildet worden, und zwar in grösster Menge Eisenvitriol, dann die verschiedenen Sättigungsstufen von Eisenoxyd mit Schwefelsäure, und schwefelsaure Thonerde; auch kann freie Schwefelsäure vorkommen. Die löslichen Substanzen aus dem unlöslichen Gestein durch Auslaugung auszuziehen, ist die nächste Aufgabe der Alaunfabrikation.

Das Auslaugen der verwitterten Erze geschieht in flachen Gefässen aus Blei- oder Steinplatten, in welchen die Erze, so dass sie ziemlich ebene Oberflächen bilden, ausgebreitet werden. Die Gefässe stehen gewöhnlich terrassenförmig über einander, um die aus der obersten Reihe ablaufende Flüssigkeit auf das in den nächsttieferen befindliche Erz leiten zu können, ebenso ist es auch meist der Fall, dass in den Gefässen über dem Boden eine Flüssigkeit durchlassende Bretterlage angebracht ist, die mit Hülfe von Stroh, Reisern u. s. w. eine Art Sieb darstellt, um die Lauge von dem Ungelösten vorläufig zu trennen.

Es wird Wasser von gewöhnlicher Temperatur angewendet und in solcher Menge, dass die Erze davon eben bedeckt sind. Nach einigen Stunden der Einwirkung der Flüssigkeit auf die gerösteten Erze wird die Lauge abgelassen, das Erz hält etwa die Hälfte des anfänglich aufgegossenen Wasservolums zurück, man giesst eine der abgelassenen Menge gleichkommende neue nach und verfährt so noch ein drittes Mal. Ist der Auslaugeprocess im Gang, so wird als erste Auslaugungsflüssigkeit nicht Wasser, sondern eine nicht gesättigte Lauge, als zweite eine noch schwächere Lauge und für den dritten Auszug erst reines Wasser genommen, in der Absicht, dass die schwache Lauge aus dem noch alle Salze haltenden Gestein sich möglichst ansättigen könne, dass aber das, was an löslichen Bestandtheilen noch im Erz enthalten ist, durch die arme Lauge und das Wasser vollständig erschöpft werde. Die gewonnene siedewürdige Lauge, „Rohlauge", hat ein specifisches Gewicht von 1,13 bis 1,157. Das Gradiren, wie es bei Salzsoolen geschieht, wird zwar auch in der Alaunsiederei angewendet, jedoch nur sehr selten. Das gewöhnliche Verfahren ist das Concentriren der Lauge durch Abdampfen.

Das Versieden der Lauge geschieht in flachen Pfannen. Weil schmiedeeiserne Pfannen leicht durch die sauren Lösungen zerstört werden, hat man gusseiserne und Bleipfannen zu diesem Behufe herge-

stellt, bei deren Anwendung aber das Anbrennen von Niederschlägen sehr lästig ist, insofern man Verlust an krystallisirtem Salz und Brennmaterial und bei Bleipfannen die Gefahr des Schmelzens hat. Diesen Uebelständen hat man zu wehren gesucht durch Anlage flacher gemauerter Pfannen, deren Heizung nicht vom Boden aus, sondern nach Art der Flammöfen durch ein Feuer geschieht, das seitlich von der Flüssigkeit ausgeht, und von welchem aus die erhitzten Gase über die Oberfläche der Pfanne hinwegziehen. Die Leitung der Siedearbeit richtet sich zumeist nach der Zusammensetzung der Lauge. Wie bemerkt, sind darin mehrere Salze enthalten und die wichtigsten darunter sind die Thonerde- und Eisensalze. Gewöhnlich ist Eisenvitriol in solcher Menge vorhanden, dass dessen Gewinnung einen Hauptzweck ausmacht, und die Alaunwerke sind in diesem Fall gleichzeitig Vitriolwerke.

Aus der Löslichkeit dieser Salze einerseits, und andererseits aus der Veränderlichkeit der Eisenoxydulsalze bei Luftberührung ergiebt sich die Art und Reihenfolge der aus der Lösung ausgeschiedenen Producte. Der Eisenvitriol ist minder löslich als die schwefelsaure Thonerde, letztere wird daher bei zunehmender Concentration in der Mutterlauge bleiben. Zunächst wird sich basisch schwefelsaures Eisenoxyd, das sich aus dem Eisenvitriol erzeugt, als der mindest lösliche Körper am Boden der Pfanne niederschlagen und später sich Eisenvitriol in Krystallen abscheiden. In grösseren Krystallen erhält man denselben, wenn man die Lösung nicht ganz bis zu ihrem Sättigungspunkt eindampft und erkalten lässt. Die Ausscheidung des Eisenvitriols erfolgt in diesem Fall in Folge der der Temperaturabnahme entsprechenden Verminderung seiner Löslichkeit. Wird das Abdampfen aber bis über den Punkt fortgesetzt, wo die Flüssigkeit in der Siedhitze mit Eisenvitriol gesättigt ist, so scheidet sich das Salz als Krystallpulver, das mit Krücken ausgezogen wird, am Boden des Gefässes ab, und der Verdampfungsprocess geht bei immerwährendem Ersatz der Lauge ununterbrochen fort. War schwefelsaurer Kalk in der Rohlauge enthalten, so scheidet er sich mit dem ersten schlammigen Niederschlag aus, wohingegen Alaun, der sich in Folge eines kleinen Gehaltes von schwefelsaurem Alkali immer in der Rohlauge findet, zum grossen Theil mit dem Eisenvitriol auskrystallisirt. Darum finden sich in derartigen Eisenvitriolen nicht selten Alaunkrystalle. Die Mutterlauge ist das Hauptmaterial für die Alaunerzeugung. Sie besteht der Hauptsache nach aus schwefelsaurer Thonerde. Zur Alaunbildung ist daher Zusatz von schwefelsaurem Alkali nothwendig. Dieses ist die nächste Arbeit bei den Alaunfabrikanten.

Wenn nur sehr wenig Eisenvitriol in der Rohlauge enthalten ist, so wird der Process so geleitet, dass das meiste Eisensalz sich oxydiren kann und sich als basisches Oxydsalz abscheidet. Die nicht völlig concentrirte Lauge wird in Klärgefässe abgelassen, worin sich die Schlämmtheile niederschlagen, und aus der klaren Lösung unmittelbar, ohne vorherige Ausscheidung von Eisenvitriol, wird Alaun dargestellt.

Das **Mehlmachen** nennen die Alaunfabrikanten die Arbeit des Zumischens von schwefelsaurem Alkali. Die klare Lauge wird in Gefässe gefüllt, die man **Schüttelkasten**, **Mehlkasten** nennt. Bevor der Zusatz des schwefelsauren Alkali geschehen, darf sich aus der Lösung nichts ausscheiden, weil jede solche Ausscheidung sich dem später dar-

in bildenden Alaun beimengen würde, ein Umstand, auf welchen man beim Concentriren der Lauge Rücksicht zu nehmen hat.

Die Bildung und sofortige Ausscheidung des Alauns in feiner mehlartiger Vertheilung, sobald das Alkalisalz hinzugefügt wird, beruht auf dem Unterschied der Löslichkeit der schwefelsauren Thonerde und der ihrer Doppelsalze mit schwefelsaurem Kali oder Ammoniumoxyd. Während die krystallisirte schwefelsaure Alaunerde ($Al_2O_3, 3SO_3 + 18HO$) sich in 2 Thln. kalten Wassers löst, kann in 100 Thln. Wasser von 0° C. nur 3,9 Kalialaun und 5,2 Ammoniakalaun, und in 100 Thln. Wasser von 10° C. nur 9,52 Kalialaun und 9,16 Ammoniakalaun gelöst werden. Daraus erhellt, dass bei Zusatz von schwefelsaurem Kali oder Ammoniak zu einer concentrirten Lösung von schwefelsaurer Thonerde der grösste Theil des gebildeten Alauns sich ausscheidet. Ein Aequivalent der krystallisirten schwefelsauren Thonerde ($Al_2O_3, 3SO_3 + 18HO$) = 333,4, in Kilogrm. gedacht, braucht in runder Zahl 670 Kilogrm. Wasser von gewöhnlicher Temperatur zur Lösung, und bedarf 87 Kilogrm. neutrales schwefelsaures Kali zur Bildung von Alaun, welche in möglichst concentrirter Lösung etwa 860 Kilogrm. Wasser bedürfen. Durch Mischen der beiden Flüssigkeiten werden 474 Kilogrm. Alaun gebildet, die vorhandene Wassermenge beträgt aber 670 + 860 = 1530 Kilogrm., wovon 54 Kilogrm. abzuziehen sind, da der krystallisirte Kalialaun 6 Aeq. Wasser mehr enthält als die schwefelsaure Alaunerde. Das noch übrige Wasser beträgt darum 1476 Kilogrm. Nimmt man die Löslichkeit des Kalialauns bei 10° C. zu 10 Proc., was der Wirklichkeit sehr nahe kommt, so können in der vorhandenen Wassermenge nur 147,6 Alaun gelöst bleiben und 474 — 147,6 = 326,4 Kilogr. Alaun müssen sich abscheiden.

Der in der Lauge vorhandene Eisenvitriol bleibt von dem Einfluss des schwefelsauren Alkalis unberührt und findet sich nach Abscheidung des Alauns in der Mutterlauge.

Was die Wahl des Alkalisalzes betrifft, so werden von Kalisalzen theils schwefelsaures Kali, theils Chlorkalium gebraucht. Ersteres ergiebt sich bei der Bereitung von Salpetersäure als Nebenproduct, als saures Salz, und wird zum Behuf der Alaunfabrikation vorher abgestumpft, was mit Potasche und zwar am besten mit ungereinigter, die selbst schon etwas schwefelsaures Kali enthält, oder mit Holzasche geschieht. Auch das als Nebenproduct der Potaschesiederei sich ergebende schwefelsaure Kali dient in der Alaunfabrikation. Das Chlorkalium wird meist von den Salpetersiedern geliefert, auch die Unterlauge der Seifensieder, die durch Zersetzung von Kaliseife mit Chlorkalium fällt, enthält dies Salz in einer die Verwendung lohnenden Menge. Die Rolle des Chlorkaliums ist eine der Reinheit des Productes günstige. Schwefelsaure Eisensalze und Bittersalz werden durch dasselbe in Eisenchlorür, Eisenchlorid und Chlormagnesium, sämmtlich leicht lösliche Salze, die in der Mutterlauge bleiben, umgewandelt.

Die täglich zunehmende Verbreitung der Gasbeleuchtung übt insofern einen Einfluss auf das Geschäft des Alaunsiedens, als mehr und mehr schwefelsaures Ammoniumoxyd, das aus den Theerwassern der Gasfabriken gewonnen wird, anstatt der Kalisalze zur Anwendung kommt. Zuweilen wird gemischter, das heisst Kali-Ammoniakalaun gemacht; Natronalaun wird wenig dargestellt, und für diesen gelten nicht die oben angegebenen Verhältnisse der Präcipitirbarkeit des Thonerde-

salzes durch hinzugefügtes Alkalisalz, da der Natronalaun weit löslicher ist als der Kali- und Ammoniumoxydalaun. Es versteht sich von selbst, dass durch vorangehende Probeversuche der Gehalt der Lauge an Alkalisalz bestimmt werden muss, um das richtige Verhältniss des zuzusetzenden Alkalisalzes zu treffen. Während und nach dem Zusetzen von Alkalisalz wird die Flüssigkeit stark umgerührt, damit sich der Alaun rasch und in kleinen Krystallen abscheide. Das niedergefallene „Alaunmehl" wird aus den Präcipitirgefässen ausgeschöpft und auf geneigten Bretterboden aufgehäuft, damit die Mutterlauge davon ablaufen könne.

Das Waschen des Alaunmehls ist eine Arbeit, welche die vollständige Entfernung der Mutterlauge bezweckt. Man rührt das Mehl wiederholt mit wenig Wasser zusammen und zapft die Waschwasser immer wieder ab. Diese enthalten aber neben Mutterlaugebestandtheilen auch aufgelösten Alaun und werden darin bei zukünftigem Sieden zugesetzt oder, so namentlich die letzten und reinsten Waschwasser, zu späteren Auswaschungen gebraucht.

Die Mutterlauge enthält, je nach der Natur der Erze und der Art der Verarbeitung verschiedene, immer aber verwerthbare Salze. Sie dient daher, wenn sie schwefelsaures Eisenoxydul oder Oxyd enthält, durch Einlegen von Eisenstücken und Abdampfen zur Gewinnung von Eisenvitriol, oder wenn Eisenchlorid darin enthalten ist, mittelst Abdampfens zur Trockne und Glühen zur Darstellung von englisch Roth, oder auch zur Gewinnung von Bittersalz, das sich zuweilen in nicht unbedeutender Menge darin findet.

Mit dem gewaschenen Alaunmehl ist nun noch die letzte Operation vorzunehmen, um es in das fertige Handelsproduct zu verwandeln, nämlich

das Auflösen und Krystallisiren. Das erstere geschieht jetzt gewöhnlich mittelst Dampf in Holzgefässen, die mit Blei ausgeschlagen sind. Es bleibt dabei etwas basischer Alaun ungelöst, der zu späteren Darstellungen verwendbar ist. Die Alaunlösung wird in die Wachsgefässe gefüllt, das sind Kufen, die aus geraden Dauben mit Reifen zusammengefügt sind, in welchen sich eine mehrere Zoll dicke, zusammenhängende Krystallkruste an Boden und Wänden ansetzt, die, selbst eine Art Gefäss darstellend, die Mutterlauge einschliesst und auch nach dem Ablösen der Reife und dem Entfernen der Dauben Zusammenhang behält. Die Mutterlauge wird durch Einbohren von Löchern in die cylindrischen Wände abgelassen.

3) Aus Thon (kieselsaurer Thonerde mit beigemengtem Quarz, bekanntlich gewöhnlich noch einige andere Bestandtheile, Kalk, Eisen u. s. w. enthaltend) stellt man vielfach den Alaun dar, doch nur solchen, der möglichst frei von Kalk und Eisen ist. Man lässt die Schwefelsäure entweder auf den Thon einwirken, um schwefelsaure Thonerde darzustellen, welcher alsdann schwefelsaures Alkali zugefügt wird, oder man mengt vorher den Thon mit Potaschelösung, trocknet, glüht, um besser aufzuschliessen, und fügt dann die Schwefelsäure zu. In beiden Fällen muss, um die Einwirkung der Schwefelsäure auf die kieselsaure Thonerde zu erleichtern, der Thon erhitzt werden. Nach dem ersten Verfahren wird er in einen Calcinirofen gebracht, aber nicht zu stark gebrannt, da hierdurch gerade das Gegentheil von dem bewirkt würde, was man will, Verringerung anstatt Vermehrung seiner Löslichkeit in

Schwefelsäure. Der gebrannte Thon wird gepulvert und mit 40procentiger Schwefelsäure (von der Concentration wie sie gerade aus den Bleikammern kommt) gemischt, und in einem überwölbten Behälter von der aus dem Calcinirofen abgehenden Hitze auf 70° C. erwärmt. Nach etwa zwei Tagen ist der Thon aufgeschlossen, und die Kieselsäure durch Schwefelsäure verdrängt; die Masse ist dicklich breiartig und wird, aus dem Ofen gezogen, noch einige Zeit sich selbst überlassen, ehe man sie auslaugt. Dies letztere geschieht in bleiernen Gefässen durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser. Die Laugen werden in Bleipfannen, die gewöhnlich ebenfalls von der abgehenden Hitze des Calcinirofens geheizt werden, bis auf 1,16 specif. Gewicht abgedampft, dann ruhig zur Entfernung aller Trübung absitzen lassen, dann weiter auf 1,2 specif. Gewicht abgedampft und mit dem Alkalisalz versetzt. Die noch übrigen Arbeiten zur Darstellung des Alauns sind den oben beschriebenen ganz ähnlich. Das eben beschriebene Verfahren ist das in Frankreich übliche, und nach Payen dasjenige, wonach die grösste Menge des französischen Alauns erzeugt wird.

In Sachsen wird Alaun aus Thon auf etwas abweichende Art gewonnen. Der schwach geglühte und gepulverte Thon wird in kleinen Portionen in 50procentige kochend heisse Schwefelsäure in Bleipfannen eingetragen. Man wendet 2 Thle. Thon auf 3 Thle. solcher Schwefelsäure an. Das Gemisch wird durch das gallertartig ausgeschiedene Kieselsäurehydrat zur steifen dicklichen Masse, die aus den Pfannen ausgeschöpft, in Kasten gebracht beim Erkalten völlig erstarrt. Wieder in kleinere Stücke zerschlagen, wird sie in bleiernen Kasten durch Dampf in Lösung gebracht und die Lösung bis zu einem specif. Gewicht von 1,24 angesättigt. Man lässt diese durch Ruhigstehenlassen sich klären, zieht das Klare ab und vermengt mit dem schwefelsauren Alkali. Das Uebrige des Verfahrens kommt mit dem Obigen ziemlich überein.

4) Thonerdehaltige Gesteine, z. B. Feldspath, dienten ebenfalls schon zur Darstellung von Alaun. Der bis zu 14 Proc. steigende Kaligehalt einiger Feldspathe musste zur Nutzbarmachung dieses Minerals einladen. Diese wird aber erschwert durch die Nothwendigkeit mechanischer Zerkleinerung des harten Gesteins und seinen Widerstand gegen die auflösende Wirkung der Säuren. Ein Verfahren, das wenig kostend und fördernd genug ist, um einer allgemeineren Aufnahme fähig zu werden, scheint bis jetzt nicht gefunden. Turner soll seit 1842 in England ein Geschäft auf die Verwendbarkeit des Feldspaths zur Alaunfabrikation gegründet haben, in welchem grundzüglich folgendes Verfahren eingehalten wird. Pulvern des Feldspaths, Mengen mit schwefelsaurem Kali, Glühen, Zumischen von kohlensaurem Kali, Schmelzen zu einer glasartigen Masse, aus der durch heisses Wasser kieselsaures Kali ausgezogen wird, während kieselsaures Thonerde-Kali als poröse Masse zurückbleibt, die, mit verdünnter heisser Schwefelsäure behandelt, in freies Kieselsäurehydrat und schwefelsaures Thonerde-Kali zersetzt wird.

Der Kali- und Ammoniumoxydalaun haben mehrere Eigenschaften gemeinschaftlich. Beide krystallisiren im regulären System und zwar vorzugsweise in Octaëdern mit Andeutungen von Würfelflächen. Sie haben muschligen Bruch und zusammenziehend salzigsüssen Geschmack; sie reagiren ziemlich stark sauer und verhalten

sich in vielen Fällen ganz ähnlich einer freien Säure; so werden die wasserzerlegenden Schwermetalle in Alaunlösung unter Entbindung des Wasserstoffs gelöst — Chlornatrium mit Alaunlösung gekocht liefert Chlorwasserstoff — Alaun, Kochsalz und Salpeter lösen beim Erhitzen Gold auf (Mattiren). An der Luft verwittern die beiden Salze nur wenig.

Der Kalialaun.

Formel, $KO.SO_3 + Al_2O_3.3SO_3 + 24HO$, er enthält Kali = 9,95 Proc., Thonerde 10,83 Proc., Schwefelsäure 33,71 Proc., Wasser 45,51 Procent. Sein specif. Gewicht ist nach Kopp = 1,724.

Man unterscheidet zuweilen noch im Handel römischen Alaun von dem gewöhnlichen. Ersterer ist in der Regel etwas röthlich gefärbt von mechanisch beigemengtem höchst basisch-schwefelsauren Eisenoxyd, das beim Lösen zurückbleibt. Seine Krystalle sind klein und lose und er zeichnet sich dadurch aus, dass seine Lösungen absolut eisenfrei sind. Man giebt gewöhnlichem Alaun zuweilen das Ansehen des römischen durch Schütteln in Tonnen mit röthlichen Pulvern.

Erwärmt bis auf 61° C. verliert der Alaun, nach Graham, 18 Aeq. Wasser. Bis auf 92°C. erwärmt, schmilzt er in seinem Krystallwasser und bildet nach einiger Zeit, aus der Hitze entfernt und erkaltet mit 14 Aeq. Wasser, eine fadenziehende, beim Erstarren völlig glasartig aussehende amorphe Masse. Bei 120° C. verliert er, nach Gerhardt, $^5/_6$ seines Wassergehaltes. In höherer Erhitzung bläht er sich stark auf und verliert erst nahe bei 200° C. sein sämmtliches Wasser. In diesem Zustande stellt er eine weisse undurchsichtige poröse Masse dar, die unter dem Namen „gebrannter Alaun“, *Alumen ustum*, officinell ist und als Aetzmittel dient. Der gebrannte Alaun wird in Tiegeln von mindestens 20fach grösserem Rauminhalt, als das Pulver des krystallisirten Alauns einnimmt, durch Erhitzung, die nahe bis zum Glühen, aber keinenfalls zu hoch gehen soll, erzeugt.

Gegen Wasser verhält sich der gebrannte Alaun minder löslich als der krystallisirte, namentlich löst sich bei der ersten Einwirkung des Wassers fast nichts davon auf; durch fortgesetzte Einwirkung lassen sich aber Lösungen von einem Sättigungsverhältniss, das dem des gewöhnlichen Alauns entspricht, gewinnen.

In der Glühhitze wird der wasserfreie Alaun zersetzt, die Thonerde verliert ihre Schwefelsäure, welche theils als wasserfreie Schwefelsäure, theils als schweflige Säure und Sauerstoff weggeht, und es bleibt zurück Thonerde, zusammengebacken mit schwefelsaurem Kali.

Unter Einfluss einer reducirenden Substanz erhitzt, bildet der Alaun eine nach dem Erkalten an der Luft sich von selbst entzündende Masse, den Alaunpyrophor (s. Art. Pyrophore).

Ueber die Löslichkeitsverhältnisse des Alauns im Wasser sind Versuche von Poggiale und von Brandes angestellt, deren Resultate für die niedrigen Temperaturen weniger, für die höheren aber sehr weit auseinanderfallen. Bemerkt muss werden, dass die Angaben von Brandes viel besser zu der oben erwähnten Thatsache stimmen, dass der Alaun bei 92°C. in seinem Krystallwasser flüssig werde.

Es lösen sich in 100 Theilen Wasser:

	Nach Brandes.	Nach Poggiale.
bei 0° C.	—	2,10
10°	—	9,52
12°,5	17,51	—
20°	—	13,13
21°	12,1	—
25°	22,2	—
30°	—	22,01
37°,5	45,45	—
40°	—	30,92
50°	50	44,11
60°	—	66,65
62°,5	250	—
70°	—	90,67
75°	1000	—
80°	—	134,47
87°,5	1666	—
90°	—	209,31
100°	—	357,48

Neutraler Alaun

oder, wie es die Färber auch wohl nennen, abgestumpfter Alaun, wird aus dem gewöhnlichen Alaun auf verschiedene Weise erhalten. Entweder fügt man einer Alaunlösung so lange Ammoniak oder kohlensaures Kali oder Natron zu, bis der entstehende Niederschlag nicht wieder durch Schütteln aufgelöst wird, oder man digerirt in gewöhnlicher Temperatur Thonerdehydrat mit Alaunauflösung. Das Salz, das man beim Eindampfen erhält, krystallisirt schwierig in Krusten. Es enthält halb-schwefelsaure Alaunerde, d. h. ein Salz von der Zusammensetzung $2Al_2O_3 . 3SO_3$. Das Alkali hat also die Hälfte der Schwefelsäure der Alaunerde entzogen. Die Lösung reagirt neutral und giebt leicht Thonerdehydrat ab. Durch Kochen zersetzt sie sich und liefert:

Basischen oder unlöslichen Alaun, $3Al_2O_3 . 3SO_3 + KO . SO_3 + 9HO$, eine in Wasser unlösliche Verbindung, die in ihrer Zusammensetzung dem Alaunstein nahe kommt, und in Säuren gelöst nach dem Abdampfen Alaun liefert.

Cubischer Alaun

wurde ein in Würfeln krystallisirendes Doppelsalz von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Thonerde genannt, das, nach dem Vorgang von d'Arcet und Persoz, von vielen Chemikern für ein thonerdereicheres Salz angesehen wird, als der gewöhnliche Alaun ist.

Diese beiden Beobachter fanden, dass die Lösung des cubischen Alauns beim Erhitzen basischen Alaun absetze und dass eine Lösung bleibe aus der gewöhnlicher Alaun auskrystallisirt; daraus wahrscheinlich schlossen sie auf eine dem neutralen Alaun ähnliche Zusammensetzung des cubischen Alauns.

Nach Löwel jedoch ist die Zusammensetzung des cubischen Alauns gleich der des octaëdrischen, was er aus dem Versuch folgert, dass er klare würflige Krystalle löste und aus der bei gewöhnlicher

Temperatur ruhig stehenden Lösung octaëdrische Krystalle erhielt. Die Lösung reiner Krystalle cubischen Alauns areagirt uch sauer wie gewöhnlicher Alaun. D'Arcet giebt an, aus einer unter 40° C. gemachten Lösung cubischer Krystalle, durch freiwillige Verdunstung wieder solche, aber aus einer in höherer Temperatur erzeugten Lösung unter gleichzeitigem Niederfallen basischen Alauns, octaëdrischen Alaun erhalten zu haben. Die Bildung cubischen Alauns findet statt, wenn man gewöhnlicher Alaunlösung durch Alkali etwas Säure entzieht und krystallisiren lässt. Wenn demnach der cubische Alaun nicht neutralen Alaun wirklich enthält, so scheint doch diese Form sich vorzugsweise aus Lösungen zu bilden, welche etwas neutralen Alaun enthalten.

Ammoniakalaun.

Ammoniumoxydalaun ($NH_4O . SO_3 + Al_2O_3 . 3 SO_3 + 24 HO$).

Das specifische Gewicht desselben ist 1,626 nach Kopp. Beim Erwärmen verliert er, wie der Kalialaun, sein Krystallwasser und wird zu gebranntem Alaun, der in höherer Erhitzung reine Thonerde zurücklässt.

Ueber seine Löslichkeitsverhältnisse in Wasser liegen ebenfalls Versuche von Poggiale vor, nach welchen sich in 100 Theilen Wasser lösen:

bei	0° C.	5,22
	10°	9,16
	20°	13,66
	30°	19,20
	40°	27,27
	50°	36,51
	60°	51,29
	70°	71,97
	80°	103,08
	90°	187,82
	100°	421,90

Nach Pohl lösen sich bei 17°,5 C. 1 Theil Ammoniumoxydalaun in 11,44 Wasser, dies betrüge 8,72 Procent.

Natronalaun

($NaO, SO_3 + Al_2O_3, 3 SO_3 + 24$ aq.) ist von Ure, Wellner und Zellner untersucht; sein specif. Gewicht ist 1,6 nach Ure. Seine Krystallgestalt ist die des Kali- und Ammoniumoxydalauns. Er verwittert an trockener Luft und verliert zwischen 40° und 50° C. sein Wasser, ohne die Krystallform zu verlieren. Der Rückstand nach dem Austreiben allen Wassers ist leicht löslich.

Die Krystalle des Natronalauns lösen sich in 2,14 Theilen Wasser von 13° C. und in 1 Theil kochenden Wassers nach Ure auf. Nach Zellner aber bedarf es zur Lösung von einem Theil des Salzes nur 9,009 Theile Wasser von 15°,5 C.

Der Natronalaun findet sich natürlich und krystallisirt aus der Mutterlauge des Kalialauns, wenn zur Darstellung des letzteren Seifensiederlauge (kochsalzhaltig) genommen ward. Seine Leichtlöslichkeit bildet den Hauptunterschied von dem Kali- und dem Ammoniakalaun, ist aber auch der Grund, dass man ihn nicht leicht rein darstellen kann wie jenen, und ihn darum seltener fabricirt.

Concentrirter Alaun

ist der Handelsname eines, früher meist nur am Niederrhein, jetzt hauptsächlich im nördlichen England fabricirten Präparates, das der Hauptsache nach aus schwefelsaurer Thonerde besteht, und durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Thon erhalten wird, und die der Aehnlichkeit der Anwendungen wegen sowohl, als auch weil sie nicht ein reines Salz ist, eher hier als unter dem Artikel schwefelsaure Thonerde zu besprechen ist. Das Präparat kommt in Kuchenform vor, es enthält immer freie Schwefelsäure und meistens etwas Eisenoxyd, und ist nie frei von etwas Kalialaun, den man aber durch Auflösen in möglichst wenig heissem Wasser und Wiedererkaltenlassen der Lösung ziemlich entfernen kann, weil er in concentrirten Lösungen von schwefelsaurer Thonerde fast unlöslich ist. Die auf solche Weise von Alaun befreite Lösung bis zur Krystallisation abgedampft, liefert ein Salz von der Zusammensetzung $Al_2O_3 . 3SO_3 + 18 HO$, ähnlich dem von Boussingault im Thonschiefer in den Oeden in Columbia und am Vulcan von Pasto in Quito gefundenen Salz.

Es sollen in England (New-Castle und Sowerbybridge) jährlich 1500 Tonnen von diesem sogenannten concentrirten Alaun dargestellt werden (vergl. Schwefelsaure Thonerde).

Alaun und Kochsalz, die sich wechselseitig zu schwefelsaurem Natron und Chloraluminium zersetzen, dienen in der Weissgerberei zur Darstellung von weissgarem Leder (s. Leder).

Er dient beim Leimen des Papiers nach neuerer Art, um die Harzalkaliseife zu zersetzen und als unlösliche Alaunseife in der Papiermasse feinvertheilt niederzuschlagen.

Der Alaun ist ein sowohl innerlich als äusserlich angewandtes Arzneimittel, er dient betrügerischerweise zur Verbesserung des Brodes aus geringem Mehl und zur Nachahmung des adstringirenden Geschmacks von Rothwein. Mit gebranntem Gyps in eine Lösung zusammengebracht und trocknen gelassen, trägt er viel zur Härtung desselben bei. Er dient, mit Salpeter und Kochsalz gemengt, den Goldarbeitern zum Färben und Aetzen der Goldlegirungen.

Seine Eigenschaft, aus Auflösungen organischer Farbestoffe die Farben in Verbindung mit Alaunerde niederzuschlagen, wird benutzt einerseits zur Darstellung von sogenannten Lackfarben, andererseits zur Darstellung von Beizen für Färber und Zeugdrucker, und in letzterer Anwendung möchte der Hauptverbrauch des Alauns zu finden sein.

By.

Alaun, basischer
Alaun, concentrirter
Alaun, cubischer
Alaun, neutraler } s. Alaun.

Alaunbeize, *Mordant d'alumine*, Rothbeize, *Red liquor*, heisst im weitesten Sinne jede in der Färberei oder dem Zeugdruck zur Farbenfixirung gebräuchliche Auflösung eines Thonerdesalzes, welcher die Eigenschaft zukommt, die Basis leicht abzugeben, im engeren Sinne aber vorzugsweise nur die Essigsäure nnd Thonerde haltenden Lösungen, welche aber wegen ihrer Leichtzersetzbarkeit am meisten in An-

wendung sind. Die Wirksamkeit einer Alaunbeize muss darin gesucl werden, dass sie in gewöhnlicher Temperatur oder nach dem Erwä men auf die Spinnfaser Thonerde oder doch ein unlösliches basisch Salz absetzt, welches mit dem organischen Farbestoff, den es aus d Farbflotte oder einem Extracte anzieht, einen in und auf der Fas festhaltenden Lack bildet (s. Art. Beizen).

Nur einer beschränkten Zahl von Thonerdesalzen kommt die Eigenschaft zu. Die meisten Alaunerdesalze, mit deren Auflösunge man thierische oder Pflanzenfasern imprägnirt, hängen sich an d Oberfläche der Faser auch nach dem Trocknen nur so an, dass s durch Wasser wieder können davon abgezogen werden, d. h. sie be halten ihren löslichen Zustand bei; einige Thonerdesalze aber zerfalle dabei in basische unlösliche Salze, und in gelöst bleibende saure, un zwar oft schon ohne Hinzukommen äusserer Umstände, wenn nur di Lösung die rechte Concentration hat, oder leichter durch Erwärme der Lösung auch schon ohne das Dazwischentreten der Faser; noch leichter aber gehen sie solche Veränderungen ein unter dem Einfluss der Faser.

Die Lösung des neutralen Alauns z. B. zerfällt beim Erhitzen, indem sie basischen Alaun absetzt; dies geschieht auch auf Stoffen, die mit der Lösung imprägnirt und einer erhöhten Temperatur ausgesetzt werden, und aus diesem Grunde verdient der neutrale Alaun vollberechtigt den Namen einer Beize. Ja in den meisten Beizen, die nach den üblichen Vorschriften bereitet werden, ist es wohl nur die Bildung basischen Alauns, der sie ihre Wirksamkeit verdanken.

Wir können unterscheiden a) Beizen, in welchen die Thonerde nur an Schwefelsäure, b) solche, worin sie theils an Schwefelsäure, theils an Essigsäure gebunden ist, und c) solche, worin keine Schwefelsäure enthalten ist und welche wir wesentlich als essigsaure Thonerde zu betrachten haben.

Alle werden dargestellt aus Alaun oder käuflicher schwefelsaurer Alaunerde (concentrirtem Alaun) durch Entziehen eines Theils oder aller Schwefelsäure, und in den Fällen b) und c) durch Einführen äquivalenter Mengen von Essigsäure.

Eine Beize, die unter die Rubrik a) fiele, wäre der neutrale Alaun. Warum aber dient diese Lösung, deren Herstellung die einfachste und wohlfeilste ist, nur wenig als Beize? Es ist schon angeführt, dass die Lösung neutralen Alauns beim Erwärmen zerfällt in basischen unlöslichen und in wiedererzeugten gewöhnlichen Alaun, der neben dem schwefelsauren Alkali in Lösung bleibt. Diese Portion gelöst bleibenden Alauns geht demnach für den Beizprocess verloren.

Beizen von der Rubrik b) sind die häufigst vorkommenden; sie lassen sich auf die verschiedenste Weise darstellen. Man kann diese Verfahrensarten unterscheiden 1) in solche, welche die der Thonerde entzogene Schwefelsäure in einem Niederschlag beseitigen; 2) solche, bei welchen die mit der Alaunerde verbundene Schwefelsäure dieser zwar entzogen, aber in einer anderen Verbindung in Lösung behalten wird.

In der Regel, man könnte sagen fast ohne Ausnahme, dient essigsaures Bleioxyd, Bleizucker, durch wechselseitige Zersetzung und Bildung von schwefelsaurem Bleioxyd zur Hervorbringung der Alaunbeizen. Man kann auf 1 Aeq. Alaun 4 Aeq. Bleizucker nehmen, und alle Schwefelsäure, auch die des Alkalis, entziehen (was aber eine gan

unnütze Verschwendung von essigsaurem Bleioxyd wäre), oder 3 Aeq. und alle an Thonerde gebundene Schwefelsäure durch Essigsäure ersetzen, oder endlich, was am meisten geschieht und dem Zweck am besten entspricht, weniger als 3 Aeq. Bleizucker, so dass ein Theil Schwefelsäure auch noch mit der Thonerde verbunden bleibt.

1 Aeq. Alaun auf 4 Aeq. Bleizucker forderte nahezu 160 Proc. des letzteren
1 „ „ „ 3 „ „ „ „ 118 „ „ „

Es werden aber in der Praxis auf 100 Thle. Alaun nur 100 Thle. Bleizucker, ja oft nur 75 Thle. angewandt, also ein nicht unbedeutender Theil der Schwefelsäure in der Beize gelassen. Man hat an die Stelle des theuren Bleizuckers essigsauren Baryt, Kalk oder Strontian vorgeschlagen, von welchen mit Rücksicht auf ihr geringeres Aequivalentgewicht weniger gebraucht wird, und die in der Hauptsache mit dem Bleizucker übereinkommen, indem sie die Schwefelsäure durch Erzeugung eines Niederschlags beseitigen. Der Vorschlag ist nie in ausgedehntem Maasse durchgedrungen und hat an Bedeutung verloren, seit man das schwefelsaure Bleioxyd nicht mehr für ein so werthloses Nebenproduct hält, sondern auf Wiederherstellung des Bleies verarbeitet.

Es lassen sich auch essigsaure Beizen darstellen durch Beimischen von essigsauren Alkalien zur Alaunlösung; dies wäre der Fall b) 2), wo die der Thonerde entzogene Schwefelsäure in Lösung bleibt als schwefelsaures Alkali. Da die Gegenwart eines solchen Salzes in grösserer Menge eher Nachtheile als Vortheile bringt, wird dies Zersetzungsmittel nur selten angewandt.

Die Wirkungsweise der genannten essigsauren Salze zur Hervorbringung von Salzgemischen, die als Alaunbeizen dienen können, kommt in gewisser Beziehung ziemlich überein mit derjenigen der kohlensauren und ätzenden Alkalien. Man kann sich vorstellen, es werde in beiden Fällen basischer Alaun gebildet, der aber im einen Fall durch noch unzersetzten Alaun und schwefelsaures Alkali in Lösung erhalten wird (neutraler Alaun), im anderen Fall aber durch Essigsäure. Dass im letzteren Fall eine grössere Menge Alaun zerlegt werden könne, ohne dass die basische Thonerdeverbindung aus der Lösung niederfalle, ist einleuchtend, und daraus erklärt sich der Vorzug, den die essigsauren Salze, zu diesem Behufe gebraucht, verdienen.

Es stimmen mit dieser Anschauungsweise folgende zwei Erfahrungen ziemlich gut überein.

Walter Crum fand, dass ein Gemisch zweier Lösungen, wovon die eine 1 Aeq. neutrale essigsaure Thonerde, die andere 1 Aeq. schwefelsaures Kali enthält, verdünnt und gekocht einen Niederschlag liefert, der 1 Aeq. Schwefelsäure auf 2 Aeq. Thonerdehydrat enthält (Kaligehalt des Niederschlags ist nicht angegeben). Wird nach Daniel Köchlin basischer Alaun in concentrirter Essigsäure gelöst, so hat man eine allen Zwecken ganz entsprechende Beize, und beim Kochen scheidet sich daraus das basisch-schwefelsaure Thonerdesalz ab.

Von Wichtigkeit für die Darstellung dieser Beizen ist die Concentration, d. h. die Wassermenge, in welcher das oft lange Zeit aufzubewahrende Salzgemisch gelöst ist. Man hat die Erfahrung gemacht, dass sehr concentrirte Beizen auch bei ruhigem Stehen in gewöhnlicher Temperatur basisch-schwefelsaures Thonerde-Kali fallen lassen. Der Vorschlag, eine concentrirte Beize zu machen und diese für die einzel-

nen Verwendungen beliebig zu verdünnen, muss daher verworfen werden.

Mehr Beachtung dürfte ein anderer Vorschlag finden: Alaun (nicht schwefelsaure Thonerde) durch Bleizucker ganz zu zerlegen (also mit 4 Aeq. Bleizucker auf 1 Aeq. Alaun) und die Lösung aufzubewahren, wobei sie keinerlei Veränderung erleiden soll. Von dieser soll in den einzelnen Fällen der Anwendung eine bestimmte Menge mit einem gewissen Volum gewöhnlicher Alaunlösung von bekanntem Gehalt gemischt werden, wodurch jede Abstufung der Concentration sowohl als des relativen Verhältnisses zwischen Schwefelsäure und Essigsäure erzielt werden kann.

Folgendes sind Vorschriften von Alaunbeizen, die D. Köchlin gab, und welche für die meisten Fälle ausreichen sollen.

Auf 100 Theile Wasser kommen:

I.		II.		III.	
40	Alaun,	27	Alaun,	20,25	Alaun,
4	Sodakrystalle,	2,7	Sodakrystalle,	2,25	Sodakrystalle,
40	Bleizucker,	20,25	Bleizucker,	13,50	Bleizucker.

Es kommt in denselben etwas kohlensaures Alkali vor, um an essigsaurem Bleioxyd zu sparen, es wird also gleichsam zuerst eine Portion neutralen Alauns gebildet, und dann mit essigsaurem Bleioxyd zerlegt, dessen Essigsäure zum Gelösthalten der mehrbesprochenen basischen Verbindung hinreicht.

c) Alaunbeizen ohne Schwefelsäuregehalt kommen namentlich da vor, wo anstatt des Alauns die schwefelsaure Thonerde zur Beizedarstellung dient. Ihre Wirkungsweise kommt mit den unter b) besprochenen Beizen in so weit überein, als sehr leicht daraus eine basische Thonerdeverbindung sich abscheidet. Nach Walter Crum schlägt sich aus einer Lösung von neutraler essigsaurer Thonerde, die 5 Proc. Base enthält, nach mehreren Tagen Stehens in einer Temperatur von 15° bis 21° C. eine basische unlösliche Verbindung nieder, die $Al_2O_3 + 2 . C_4H_3O_3 + 5 HO$ ist, und beim Erhitzen auf 71° C. fällt eine ähnliche ($Al_2O_3 + 2 . C_4H_3O_3 + 2 HO$) sehr rasch aus der Lösung.

By.

Alaunerde, syn. Aluminiumoxyd.

Alaunerde, eine erdigen Thon und Schwefelkies haltende Kohle (s. Alaun S. 390).

Alaunfels, Alaunstein s. Alaun S. 388.

Alaungeist s. Alaunspiritus.

Alaunleder, alaungares Leder s. Leder.

Alaunmehl s. Alaunfabrikation unter Alaun S. 392.

Alaunphosphor. Früher als Homberg's Phosphor bezeichnet, ward von diesem durch Glühen von Alaun mit thierischen Excrementen dargestellt. Es wird durch Glühen von Alaun mit Stärkemehl, Mehl oder Kienruss erhalten (s. Pyrophor).

Fe.

Alaunsalz, octaëdrisches, syn. für Kalialaun.

Alaunschiefer s. Alaun S. 390.

Alaunspath, syn. **Alaunstein**.

Alaunspiritus. Beim Erhitzen des Alauns entweicht zuerst sein Krystallwasser, und bei weiterem Glühen zerlegt sich die Schwefelsäure der schwefelsauren Thonerde in schweflige Säure und Sauerstoff. Diese Zersetzung wurde früher auf dem Wege der Destillation vorgenommen, und das Product derselben, eine schwache Auflösung von schwefliger Säure in Wasser, nannte man Alaunspiritus. *(J. L.) Fe.*

Alaunstein s. **Alaun** S. 388.

Alban nennt Payen[1]) die weisse, krystallinische, harzige Substanz, die sich mit Alkohol oder Aether aus der käuflichen Gutta Percha ausziehen lässt, und ein Gemisch verschiedener Harze ist, welche gerade durch Behandlung mit Alkohol oder mit Aether getrennt werden können.

Lässt man dünne Plättchen des Harzes mit dem 15- bis 20fachen Volum wasserfreiem Alkohol einige Stunden sieden und filtrirt heiss, so scheiden sich nach dem Erkalten innerhalb 36 Stunden Körner aus, bestehend aus einem gelblichen Kern (Fluavil), der mit einer Haut überzogen und auf der Oberfläche mit kleinen blättrigen Krystallen von Alban bedeckt ist. Durch wiederholtes Auskochen erhält man noch mehr davon. Merkwürdigerweise löst sich der Kern in kaltem absoluten Alkohol wieder auf und hinterlässt die krystallinische Substanz. Man kann auch die Gutta Percha mit Aether behandeln, welcher rascher darauf einwirkt als Alkohol, und die von demselben ausgezogenen harzigen Substanzen durch Alkohol trennen, der die gelbe auflöst und die weisse zurücklässt. Letztere ist nun eben der Stoff, den Payen *Alban* oder Krystalban nennt.

Wenn derselbe durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt ist, so stellt er eine leichte, weisse, pulverige Masse dar, die bei + 100° C. zu schmelzen anfängt, bei + 175° bis 180° C. völlig flüssig und durchsichtig ist und beim Erkalten sich stark zusammenzieht. Sie löst sich leicht in Terpentinöl, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether, heissem Alkohol und Chloroform und scheidet sich krystallinisch wieder aus. Die Krystalle benetzen sich nicht mit wässerigen Flüssigkeiten, gegen Schwefelsäure verhalten sie sich fast ebenso wie natürliche Gutta Percha. *Wp.*

Alben oder Alm, Provinzialbenennung eines bei Erding in Baiern vorkommenden Kalktuffs.

Alben nennt Völkel[2]) den unlöslichen weissen Körper, welcher, nach ihm, beim Auskochen von Melam mit heissem Wasser zurückbleibt. Seine Zusammensetzung soll der Formel $C_{12} H_9 N_{10} O_3$ entsprechen. Was dabei von Wasser aufgenommen wird, und sich hernach beim Erkalten desselben als ein weisses Pulver niederschlägt, hält Völkel für ein Gemenge von Melamin und einer Verbindung von der Zusammensetzung: $C_6 H_3 N_5$, welche er Ammelen nennt. *H. K.*

Albin s. **Apophyllit**.

---

[1]) Compt. rend. T. XXXV, p 109. — [2]) Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. LXII. S. 90.

Albit s. Feldspath.

Album Graecum, ein veralteter Name für die Excremente des Hundes, welche früher in den Apotheken vorräthig gehalten wurden. Sie enthalten nach Vohl[1]) in 100 Theilen:

Kalk	43,06
Magnesia	0,08
Kali	0,30
Natron	0,43
Eisenoxyd	0,01
Phosphorsäure	34,46
Kohlensäure	7,46
Chlor	0,04
Organische Bestandtheile	14,15.

Wp.

Albumin s. Blutbilder.

Albuminin (*Oonin*) nennt Couërbe die Substanz der *Zellen*, in welchen das Eiweiss in den Eiern der Vögel eingeschlossen ist. Er erhielt diese Substanz, nachdem das Eiweiss einen Monat lang einer Temperatur von 0° bis — 8° ausgesetzt gewesen war, ohne zu gerinnen, in Gestalt einer weissen, häutigen Substanz, welche durch Abwesenheit von Stickstoff ausgezeichnet ist. Im trockenen Zustande ist sie weiss, durchscheinend blätterig, leicht zerreiblich; trocken erhitzt, zerlegt sie sich, ohne zu schmelzen und ohne ammoniakhaltige Producte zu liefern. In kaltem und kochendem Wasser unlöslich, quillt sie in letzterem zu einer schleimartigen Materie auf. Alkohol, Aether und Essigsäure sind ohne Wirkung. Durch Schwefelsäure und Salpetersäure wird sie zerlegt, durch erstere mit Schwärzung. Sie löst sich in Salzsäure; bei Verdünnung der Lösung schlägt sich ein weisses Pulver nieder; sie ist ebenfalls in Kalihydrat löslich. Die Auflösung wird durch Säuren getrübt ohne Niederschlag. Zur Unterscheidung von dem Eiweissstoff nannte Couërbe diese Substanz, von der man, wie aus dem Vorhergehenden hervorgeht, nur wenig weiss, Albuminin, oder *Oonin*. Jedenfalls wäre eine genaue Kenntniss derselben von Interesse. *(J. L.) Fe.*

Albuminose nennt Bouchardat ein Verwandlungsproduct des Thierfibrins durch höchst verdünnte Salzsäure (s. Blutbilder, Verwandlungen durch Säure).

Albuminose von Mialhe. Mialhe nimmt an, dass das Albumin nicht unmittelbar assimilirt werde, sondern durch Einwirkung des Magensaftes sich zuerst in einen Körper umwandele, welcher weder durch Hitze coagulirt, noch durch Säuren gefällt werde. Diesen Körper nun nennt er Albuminose.

Alcarrazas, Kühlkrüge, sind sehr poröse Gefässe aus schwach gebranntem Thon, welche in heissen Gegenden *zum Kühl*halten des Trinkwassers benutzt werden. Das Wasser, welches durch die Poren dringt, hält die Aussenseite der gewöhnlich fusshohen *mit* weitem Bauch und engem Hals versehenen Gefässe feucht, es dunstet

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd LXV, S. 268.

in so dünner Schicht rasch weg, und die hierzu erforderliche Wärme wird grossentheils dem in den Gefässen enthaltenen Wasser entzogen, welches dadurch, besonders wenn dem Luftzug ausgesetzt, 5° bis 10° C. unter der Temperatur der 25° bis 30° C. warmen Atmosphäre abgekühlt wird. Gewöhnlich sind sie von röthlicher Farbe; in Salvatierra in Estremadura werden weissgrau gefärbte gefertigt, die Buccaros genannt werden. In Südamerika heissen diese Kühlkrüge Canaris, in Aegypten Quollch oder Bardach. In Malaga findet sich Thon oder genauer gesagt Mergel, der unvermischt hinreichend poröse Gefässe liefert. Nach Lasteyrie fertigt man in Anduxar in Andalusien vortreffliche Kühlkrüge, indem man einen Mergel, der, nach d'Arcet, aus 38,5 Proc. Kalk und 61,5 Proc. Thon besteht mit $^1/_{20}$ seines Gewichtes gepulvertem Kochsalz vermengt, die Gefässe bei halbem Feuer eines Töpferofens 10 bis 12 Stunden brennt, und das Salz nachher auswäscht. Andere schreiben vor, feine Sägespäne oder Kohlenpulver dem Thon zuzumengen, um ihn poröser zu machen. In Aegypten werden die Krüge kaum wirklich gebrannt, sondern eigentlich nur über Strohfeuer stark getrocknet. Fourmy in Paris hat sich mit der Nachahmung der Kühlgefässe beschäftigt und seinem Fabrikat den Namen Hydroceramen beigelegt. Diese sowie alle andere Arten von Kühlkrügen leiden an einem Uebelstand, der ihre Verwendung sehr beeinträchtigt, jedoch unvermeidlich erscheint. Es überzieht sich nämlich die äussere und die innere Fläche bei dem Gebrauch meist bald mit einer Menge von grünen Conferven, die nicht allein die Poren verstopfen, sondern, indem sie in Fäulniss übergehen, das darin enthaltene Getränk verderben. *V.*

Alchemie (*Alchymia.* — *Alchymie*) [1]. Ein Name, gebildet von den Arabern oder den aus ihrer Schule hervorgegangenen Naturforschern, den sogenannten Arabisten oder Arabizanten, durch Verknüpfung des arabischen Artikels *Al* mit dem Worte Chemie, welches schon beim Zosimos von Pannopolis, einem in der ersten Hälfte des fünften Jahrhunderts unserer Zeitrechnung zu Alexandrien lebenden griechischen Schriftsteller, vorkommt. Ursprünglich haben die Wörter Alchemie und Chemie eine und dieselbe Bedeutung gehabt. Sie bezeichnen eine geheimnissvolle Kunst, die nichts Geringeres zum Zweck hatte, als die Verwandlung unedler Metalle in Silber und Gold, und die Auffindung eines Universalmedicaments, welches sowohl vor allen Krankheiten schützen, als auch das Leben verjüngen und über sein natürliches Ziel hinaus verlängern sollte. In diesem Sinne sind beide Wörter, wiewohl vom 10ten Jahrhundert an das erstere ungleich häufiger, bis gegen das Ende des 17ten Jahrhunderts gebraucht worden. Seit dieser Zeit aber, seit der Zeit nämlich, da man die von den Verwandtschaftskräften bedingten Eigenschaften der Körper aus einem mehr wissenschaftlichen Geiste zu studiren begann, hat man auch angefangen, das Wort Chemie in seine heutige Bedeutung einzusetzen, und dafür den Namen Alchemie auf jene vermeintlich höhere Wissenschaft zu beschränken. Gegenwärtig ist der letztere gleichsam zum Spottnamen geworden, während die Alchemisten früherer Zeit ihn wählten, um damit ihre Kunst als die Chemie im vorzüglichen Verstande zu bezeichnen.

Die Alchemie, insgemein Goldmacherkunst genannt, von ihren

[1] Vergl. Schmieder, Geschichte der Alchemie. — Kopp, Geschichte der Chemie, Bd. II, S. 141: Geschichte der Alchemie.

Anhängern auch wohl die heilige, göttliche, ägyptische, hermetische oder spagyrische Kunst, muss als die Vorläuferin der Chemie angesehen werden. Ihr Ursprung ist dunkel und ungewiss. Beschäftigung mit metallurgischen Operationen und Unkenntniss der dabei stattfindenden, oft complicirten, chemischen Processe, wobei z. B. das von anderen Stoffen abgeschiedene Gold und Silber für ein Erzeugniss der Kunst angesehen, oder gar das aus zink- und kupferhaltigen Substanzen gebildete Messing mit echtem Golde verwechselt wurde, haben indess wohl zuerst den Glauben an eine Verwandlung und Veredlung der Metalle erregt. Und als später Luxus die Bedürfnisse steigerte und die Krankheiten mehrte, musste begreiflicherweise dieser Glaube auch leicht zu dem Versuche führen, die Begierde nach Reichthum und langem Leben auf chemischem Wege zu befriedigen. Dennoch waren die Alten von dieser Seuche frei, wenigstens bis zu Plinius' Zeiten, der ihrer nicht erwähnt. Die Behauptungen der Alchemisten über das hohe Alter ihrer Kunst, namentlich dass Hermes Trismegistus oder Thot, der Erfinder der Buchstabenschrift, zugleich der Urheber der Alchemie gewesen sei, gehören zweifelsohne in das Reich der Fabeln.

Erst unter den alexandrinischen Griechen nach Christi Geburt finden sich unzweideutige Anzeigen vom Dasein der Goldmacherkunst, und sie tritt hier auch schon ganz in jenem mysteriösen Gewande auf, welches einen wesentlichen Charakter derselben ausmacht. Wann sie aber hier eigentlich begonnen hat, ist nicht genau anzugeben. Einige nehmen an, sie stamme aus dem zweiten oder vielleicht ersten Jahrhundert unserer Zeitrechnung; diese stützen sich dabei auf Suidas, einen byzantinischen Schriftsteller des 11ten Jahrhunderts, der in seinem Lexikon unter dem Artikel χημεία erzählt, Kaiser Diocletian habe nach Besiegung der empörten Aegypter (im Jahre 296) deren Bücher von der Chemie des Goldes und Silbers (περὶ χημείας χρυσοῦ καὶ ἀργύρου) verbrennen lassen, damit sie nicht zu reich würden und zu fernerem Aufstande geneigt sein möchten. Andere dagegen ziehen diese Erzählung in Zweifel, und glauben den Ursprung der Alchemie erst ins 5te Jahrhundert, und zwar nach Alexandrien, verlegen zu müssen. Wie dem auch sei, so viel steht fest, dass die in Aegypten lebenden Griechen, bereits vor dem Einfalle der Araber, sehr stark am Hange zum Goldmachen gelitten haben. Eine nicht unbedeutende Reihe echt alchemistischer Schriften, die im 5ten und 6ten Jahrhundert grösstentheils von Alexandrien ausgegangen sind, und meistens noch heute handschriftlich in den grösseren Bibliotheken Europas aufbewahrt werden, legt sprechende Beweise davon ab.

Von den Griechen ging die Alchemie zu ihren Unterjochern, den Arabern, über. Die ersten chemischen Schriftsteller dieses Volkes scheinen indess keine oder nur gemässigte Anhänger der hermetischen Kunst gewesen zu sein. Dschafar oder Geber (im 9ten Jahrhundert zu Sevilla lehrend), der älteste und berühmteste derselben, bei dem sich mehr reelle Kenntnisse finden, als bei der Gesammtheit der Chemiker in den sechs Jahrhunderten nach ihm, glaubt z. B. nicht, dass schon Gold gemacht worden sei. Allein andererseits räumt er die Möglichkeit einer Metallverwandlung ein, und verleiht ihr sogar durch die Lehre von der Zusammengesetztheit der Metalle aus drei Elementen einen theoretischen Haltpunkt. Zahlreich ist dagegen die Reihe der

arabischen Alchemisten in der späteren Zeit, und die historischen Documente darüber gehen bis zum Beginn des 13ten Jahrhunderts.

Zu dem christlichen Europa ist die Alchemie auf doppeltem Wege gelangt. Einmal durch die gelehrten Schulen der Araber, hauptsächlich durch die in Spanien, welche von Italienern, Deutschen, Engländern und Franzosen fleissig besucht wurden, und andererseits durch flüchtige Griechen. Daraus erklärt sich leicht, wie hier schon im 9ten und 10ten Jahrhundert einzelne Spuren von Alchemisterei vorkommen konnten. Recht eigentlich beginnt aber diese Seuche in Europa erst mit dem 13ten Jahrhundert. Von der Zeit an hat sie sich immer ausgebreitet und entwickelt, bis hinein in das 15te, 16te und 17te Jahrhundert, wo sie offenbar ihren Gipfelpunkt erreicht hat. In dieser Periode gesellten sich zur Alchemie noch Theosophie, Kabbala, Chiromantie, Nekromantie, Astrologie und Magie, kurz Thorheiten, Schwärmereien und Betrügereien aller Art. Denn die schon grosse Anzahl derjenigen Alchemisten, die durch mysteriöse und vielversprechende Schriften die leichtgläubige Menge irre führten, wurde nun noch vermehrt durch eine Classe von absichtlichen Betrügern, den fahrenden Alchemisten, die von einem Ort zum anderen umherzogen, unter glänzenden Versprechungen zu theuren alchemistischen Processen verleiteten und dabei am Ende sich allein auf Kosten der Hintergangenen bereicherten.

Unter diesen Umständen wurde die Alchemisterei förmlich zu einer Landplage. Sie drang durch alle Stände, vom Bauer bis zum Könige. Keine Wissenschaft möchte sich wohl so vielfältig der unmittelbaren Pflege von Seiten gekrönter Häupter rühmen können, als die Alchemie. König Eduard III., der dem zu seiner Zeit so berühmten Raimund *Lull* Vorschub leistete; Heinrich VI. von England, der vom Jahre 1440 an Patente auf das Goldmachen verlieh; Kaiser Rudolph II. von Deutschland, der ums Jahr 1600 in seiner Hofburg zu Prag eine förmliche alchemistische Akademie errichtete; Kurfürst August I. von Sachsen, der, nebst seiner Gemahlin Anna, eigenhändig am Stein der Weisen arbeitete, und von 1575 bis zu seinem Tode im Jahre 1586 die beiden Alchemisten Beuther und Schwertzer in seinem Solde hatte; Herzog Friedrich von Würtemberg († 1608), der in alchemistischen Versuchen die Einkünfte seines Landes verschwendete; König Christian IV. von Dänemark, der ums Jahr 1647 den Münzmeister Caspar Harbach zu seinem Leibalchemisten ernannte; Kaiser Ferdinand III., die Kurfürsten Johann Philipp von Mainz und Johann Georg von Brandenburg u. s. w. sind nur einige der bekannteren Beispiele. Selbst offenbare Betrügereien, die, wenn sie entdeckt, sehr oft an Leib und Leben gestraft wurden, vermochten nicht, den Glauben an die Alchemie zu erschüttern. Goldgierde oder zerrüttete Finanzen öffneten ihr immer aufs Neue die Thür der Grossen, und eben so fanden sich auch stets neue Abenteurer, die, trotz des warnenden Schicksals ihrer Vorgänger, keine Scheu hatten, die gefährliche Laufbahn eines Alchemisten zu betreten. Gefährlich war diese Laufbahn bisweilen schon darum, weil sie mindestens leicht zum Verlust der Freiheit führte, nicht weil man die vorgebliche Kunst des Gefangenen bestrafen, sondern möglichst benutzen wollte. Die Verhaftung des aus Berlin entflohenen Adepten Bötticher im Jahre 1703 zu Dresden auf Befehl Königs August II. liefert ein Beispiel hiervon, und zwar eins der erfreulicheren, da sie

bekanntermaassen zur Entdeckung des Porcellans Anlass gab. Andere dagegen wurden ein Opfer ihrer vermeintlichen Kunst, indem sie die Habsucht beutelustiger Menschen weckten, die durch ihre Beraubung sich in den Besitz grosser Reichthümer oder des Mittels, sie zu erlangen, zu setzen hofften.

Im gleichen Maasse wie die Fürsten waren auch die Gelehrten jener Zeit der Alchemie ergeben. Unter allen Classen derselben zählte sie ihre Anhänger, vorzugsweise unter den Geistlichen und Aerzten. Leibärzte waren es auch gemeiniglich, welche dieser Kunst den Zutritt bei Höfen verschafften. Selbst Astronomen versuchten sich in ihr, unter anderen der berühmte Tycho de Brahe († 1601), der freilich nur in der edlen Absicht laborirte, dadurch grössere Mittel zur Betreibung seiner astronomischen Studien zu erlangen. Bei so allgemeiner Verbreitung der Sucht des Goldmachens war es natürlich, dass die eigentlichen Chemiker jener Periode, von denen sie ja ausgegangen war, ihr vorzugsweise huldigten. Noch fern von jedem rein wissenschaftlichen Gesichtspunkte, nur den praktischen Nutzen im Auge habend, verfolgten sie bei ihren Arbeiten entweder eine technische, oder die pharmaceutische und medicinische oder die alchemistische Richtung. Die letztere war bis zu Ende des 17ten Jahrhunderts die überwiegendste, rief wenigstens die meisten Schriftsteller hervor. Albrecht von Bollstaedt (*Albertus Magnus*), Roger Baco, Arnold de Villanova, Raimund Lull, Basilius Valentinus, Theophrastus Paracelsus, Libau (*Libavius*), Becher, Kunkel, Glauber und viele andere minder bekannte Namen, die man, als der Chemie angehörig, zu nennen pflegt, spielen in der Geschichte der Alchemie ebenfalls eine mehr oder minder bedeutende Rolle. Bis zu dem genannten Zeitpunkte lässt sich im Grunde zwischen Chemikern und Alchemisten keine scharfe Gränze ziehen. Die Wenigen, welche man wohl als Gegner der Alchemie angeführt findet, haben nicht eigentlich gegen diese selbst geeifert, als vielmehr gegen die absichtlichen Betrügereien, die unter deren Aegide nur zu häufig verübt worden sind. Vermuthlich gab es unter den Anti-Alchemisten jener Zeit nicht Einen, der die Möglichkeit der Metallveredlung oder Metallverwandlung ernstlich in Zweifel zog; und im Grunde konnte dies auch nicht der Fall sein, da Jeder, als Chemiker, die von Geber übernommene Lehre von der Zusammengesetztheit der Metalle für eine unantastbare Wahrheit hielt.

Sowohl die Verbreitung allgemeiner Kenntnisse überhaupt, wie die Fortschritte in den Naturwissenschaften, und hauptsächlich der Umstand, dass den Alchemisten viele Betrügereien und Täuschungen nachgewiesen und diese in weiteren Kreisen bekannt wurden, und dass man allgemein die Uebel erkannte, welche die Goldmachersucht im Gefolge hatte, machten, dass die alchemistischen Bestrebungen im Laufe des 18ten Jahrhunderts mehr und mehr nachliessen; es galt als ein Zeichen der Aufklärung, sich gegen das Goldmachen auszusprechen. Doch fanden sich noch immer einzelne Gönner und Förderer der Alchemie; Ernst August von Sachsen-Weimar begünstigte sie um 1740, und auch Friedrich der Grosse, obgleich er später die Alchemisten verspottete, soll doch früher solche Bestrebungen unterstützt haben. Ein Marburger Professor Schröder und der berühmte Freiberger Chemiker Wenzel vertheidigten (um 1772) in Schriften die Transmutation der Metalle, und selbst Guyton-Morveau bestätigte die Angabe, dass Silber durch Schmelzen

mit Schwefelantimon oder Arsenik in Gold verwandelt werden könne; später stellte sich dann freilich heraus, dass die Rohmaterialien in diesem Falle schon Gold enthielten.

So lange die Metalle noch als zusammengesetzte Körper galten, konnte eine Umwandlung des einen in das andere nicht gerade für absolut unmöglich erklärt werden; nachdem im letzten Viertel des vorigen Jahrhunderts besonders durch Lavoisier's Entdeckungen die Chemie eine festere wissenschaftliche Grundlage erhalten hatte, wurden die Metalle als einfache, nicht zerlegbare Körper anerkannt; von da an musste man eine Transmutation derselben, eine Umwandlung in Gold, als unmöglich erklären, und so entzog die antiphlogistische Chemie der Alchemie vollends allen Boden und zeigte die Erfolglosigkeit ihrer Bestrebungen. Doch darf man nicht glauben, dass damit plötzlich alle alchemistischen Bestrebungen aufhörten, im Gegentheil schienen sie nochmals aufzuleben; im April 1796 forderten zwei westphälische Aerzte, Dr. Kortüm in Bochum und Dr. Bährens zu Schwerte bei Dortmund, unter dem Namen einer „hermetischen Gesellschaft" zu vereinten Bestrebungen und Arbeiten auf; dieser Aufruf veranlasste die Bildung mancher Nebenvereine und brachte in manchen Kreisen eine rege Thätigkeit hervor, die bis 1804 besonders lebhaft fortdauerte, aber sich selbst bis gegen 1820 verfolgen lässt. Und auch später und selbst noch in der neuesten Zeit sollen einzelne Personen sich an verschiedenen Orten mit alchemistischen Arbeiten abgeben, und es wird wohl dem einen oder anderen Chemiker ein Mal vorkommen, dass er um Rath und Hülfe bei alchemistischen Versuchen angegangen wird. In einem Lehrbuch der Chemie (Baudrimont, Traité de chimie) wird auch noch 1844 angeführt, dass ein Javary nach den von älteren Alchemisten gegebenen Andeutungen höchst interessante Resultate erhalten habe, so dass man hoffen dürfe, „das grosse Werk gelingen zu sehen." Auch in einer noch neueren Arbeit (1856) behauptet ein Herr Tiffereau, dass die Metalle zusammengesetzte Körper [1]) seien, und Silber sich in Gold umwandeln lasse.

Doch hat jetzt die Alchemie alle Bedeutung verloren; dahin zielende Arbeiten werden nur im Geheimen betrieben, und solche Bestrebungen gelten nur noch als Verirrungen des menschlichen Geistes; die Alchemie steht zur wissenschaftlichen Chemie heute in einem ähnlichen Verhältnisse wie die Astrologie zur Astronomie.

Diese kurzen historischen Andeutungen zeigen hinreichend, welche wichtige Stelle die Alchemie in der Entwickelung der Chemie einnimmt, und zum Studium der Geschichte der Chemie muss man sich doch nothwendig mit den Leistungen und Bemühungen der Alchemisten bekannt machen. Durch dieses Studium wird Jedem sich die Ueberzeugung aufdringen, dass die Alchemisten ihr Ziel mit erstaunenswerther Ausdauer verfolgten. Freilich erreichten sie nicht das, was sie wollten; dennoch ergaben sich aus ihren Arbeiten manche werthvolle Entdeckungen, z. B. die Abscheidung und Entdeckung des Phosphors u. v. a.

Um schliesslich und kurz eine Idee von den Lehren der Alchemie zu geben, wollen wir hier die hauptsächlichsten derselben anführen, welche man aus dem unbeschreiblichen Wust jener Schriften abstrahirt hat. Deren sind drei: 1) Es giebt ein Präparat, von fester Gestalt und rother

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XLII, p. 475 et p. 528.

Farbe — genannt der Stein der Weisen, das grosse Elixir, das grosse Magisterium, die rothe Tinctur —, welches, wenn es in kleinen, wahrhaft homöopathischen Dosen auf fliessendes Silber, Quecksilber, Blei oder sonst ein unedles Metall geschüttet wird, eine Umwandlung (*Transmutation*) desselben in Gold bewirkt, eine vollständige, wenn es recht bereitet ist (dann *Universal* genannt), eine theilweise, wenn das Entgegengesetzte stattfindet (dann *Particular* heissend). — 2) Dasselbe Präparat, in homöopathischer Dosis als Arzenei innerlich angewandt, heilt vielerlei Krankheiten, verjüngt das Alter und verlängert das Leben, daher es denn Panacee des Lebens oder, weil es in aufgelöster Form genommen werden soll, Trinkgold (*Aurum potabile*) genannt wird. — 3) Es giebt ein anderes Präparat, ebenfalls von fester Gestalt, aber weisser Farbe — genannt der Stein zweiter Ordnung, das kleine Elixir, das kleine Magisterium, die weisse Tinctur —, welches das erste auf halber Stufe der Vollkommenheit ist und jedes unedle Metall in Silber verwandelt.

Dies sind die Glaubensartikel der Alchemisten. Was aber eigentlich der Stein der Weisen sei, wie er bereitet werde, darüber giebt natürlich Keiner bestimmte Rechenschaft. Einige schweigen ganz davon, und Andere sind so dunkel und verworren in ihren Vorschriften, dass gerechter Zweifel entstehen muss, ob sie selbst in das grosse Geheimniss eingeweiht waren. Es giebt indess Beschreibungen alchemistischer Processe, die deutlich genug sind, um errathen zu können, durch was für Stoffe die Alchemie zuweilen ihre Wunder bewirkte, und diese Beschreibungen werfen das allerschlechteste Licht auf die vermeintlich hohe Kunst, indem sie überall Irrthümer, Täuschungen oder absichtliche Betrügerei offenbar machen. So z. B. bestand eins der tingirenden Pulver, womit man vorgab, Silber in Gold verwandeln zu können, aus goldhaltigem Schwefelnatrium, bereitet durch Schmelzen von Glaubersalz mit Kohle und Goldstücken oder einem pulverförmigen Goldpräparat. Wenn zu dieser Schwefelverbindung, nachdem sie in Fluss gebracht, ein Stück Silber hinzugesetzt wurde, so schied sich natürlich, unter Bildung von Schwefelsilber, metallisches Gold aus, das dann dem Betrogenen für erzeugtes Gold übergeben ward. Manchmal vergoldete man auch bloss das Silber, indem man es in einer Auflösung jenes goldhaltigen Schwefelnatriums eine Weile stehen liess. Auf ähnliche Weise wurde die Veredlung des Quecksilbers bewirkt. Entweder löste man Gold zuvor darin auf, oder schüttete, während es im Tiegel erhitzt wurde, Goldpurpur hinzu, zuweilen, um ihn unkenntlicher zu machen, gemengt mit Eisenoxyd und Zinnober. Von gleichem Schlage erweisen sich alle alchemistischen Operationen, die man zu entziffern vermocht hat. Meistens enthalten die Recepte ganz unsinnige Methoden zur Darstellung wohlbekannter Präparate, die für sich allein auch nicht entfernt eine goldmachende Kraft besitzen, wenn ihnen diese nicht von den Adepten durch Hinzufügung eines Goldpräparats in einem unbeachteten Augenblick während der Operation mitgetheilt wird. Häufig enthielten die angewandten Materialien, wie z. B. Spiessglanz u. a., geringe Mengen Gold, wie es in mehreren Fällen nachgewiesen ist; wenigstens ist nie und nirgends, wo man durch dergleichen Vorschriften reines Gold erhalten haben will und sonst kein Betrug obwaltete, die Abwesenheit dieses Metalls in den angewandten Ingredienzien authentisch nachgewiesen worden. Die Erzählungen, dass erhitztes Quecksilber oder

fliessendes Blei durch Vermischung mit $^1/_{20000}$ eines rothen Pulvers seinem ganzen Gewichte nach in echtes Gold verwandelt worden sei, sind zu fabelhaft, als dass sie heut zu Tage noch eine ernstliche Widerlegung verdienten.

Danach ist es gewiss, dass bei den Alchemisten viele Betrügereien und Täuschungen vorkamen; dennoch ist wiederholt behauptet, dass der Alchemie etwas Wahres zu Grunde liege und dass manche Erzählungen der Alchemisten über erhaltene günstige Resultate nicht zu bezweifeln seien. Die wichtigsten hiefür angeführten Gründe lassen sich in folgende drei Punkte zusammenfassen: Eine Idee, die sich vierzehn Jahrhunderte lang von einer Generation zur anderen fortgepflanzt hat, kann nicht ganz auf Irrthum beruhen. Die Einfachheit der Metalle ist nicht erwiesen, folglich auch die Unmöglichkeit der Metallverwandlung nicht dargethan. Man weiss von Proben der Goldmacherkunst, die nicht weggeläugnet werden können, da sie von Personen abgelegt wurden, denen keine eigennützige Absichten dabei nachzuweisen sind.

Wie annehmlich diese Gründe auf den ersten Blick auch Manchem scheinen mögen: bei näherer Betrachtung müssen sie doch all ihr Gewicht verlieren. Was z. B. den ersten betrifft, so zeigt uns die Geschichte hinlänglich, dass das Alter einer Idee, für sich allein, kein Zeugniss ihrer inneren Wahrheit ist. Beweis davon giebt die Quadratur des Zirkels, ein Problem, das noch weit älter ist als das des Goldmachens, und das dennoch nicht aufgehört hat, bis in die neueste Zeit hinein Personen ohne mathematische Bildung den Kopf zu verrücken. Uebrigens lag den Goldmachern die an und für sich richtige Wahrnehmung zu Grunde, dass gewisse Stoffe, selbst in geringer Menge einem Metall zugesetzt, seine Farbe und zum Theil seine Eigenschaft ändern können. Daraus ward dann voreilig geschlossen, dass die Metallverwandlung nach allen Eigenschaften möglich sei. Die wörtliche Auffassung bildlicher Redensarten fügte den Glauben an die Universalmedicin hinzu. In derselben Art und durch den Umstand begünstigt, dass früher die Zeit nach Gebeten bestimmt wurde, verbindet sich mit der Alchemie religiöser Mysticismus, und so tritt eine falsche Richtung nach der anderen fast unvermerkt ein. Jeder dieser Auswüchse entwickelt sich schnell; bald steht er scheinbar fast selbständig da, und nur aufmerksame Rückverfolgung lehrt die dürftige Quelle erkennen, welcher so breite Ströme von Verirrungen entflossen sind (Kopp). Das zu erreichende Ziel, unbegränzte Reichthümer und ewige Jugend, erklären endlich hinreichend die Ausdauer und Hartnäckigkeit, welche allen misslungenen Versuchen widersteht.

Was die Einfachheit der Metalle anbelangt, so müssen wir diese allerdings nach dem jetzigen Stande unseres chemischen Wissens als Thatsache annehmen; wir können jedoch nicht behaupten, dass eine Zerlegung derselben unmöglich sei. Die Aehnlichkeit gewisser Metalle in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften, die geringe Anzahl der aus diesen Körpern bestehenden Verbindungen im Vergleich zu der überaus grossen, die wir in der organischen Natur bloss aus den vier Elementen, Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff, zusammengesetzt finden, und dergleichen Erscheinungen mehr, werden für die Wahrscheinlichkeit angeführt, dass die Metalle zerlegbar seien. Die Metalle sind jedenfalls nur schwierig zerlegbar, und wir können mit Gewissheit behaupten, dass rohe Schmelzversuche, wie sie die

Alchemisten unternommen haben, keine Zersetzung der Metalle bewirken können. Liessen sich die Metalle durch Zusammenschmelzen mit irgend einem bekannten Körper zerlegen oder in einander verwandeln, so müsste das Problem der Alchemie längst gelöst sein; denn ähnliche Versuche, wie sie die Alchemisten machten, sind in neuerer Zeit mit ungleich grösserer Sachkenntniss und Experimentirkunst hundertfältig angestellt; voraussetzen aber, dass die Alchemisten einen uns unbekannten Körper, mit goldmachender Kraft versehen, gekannt hätten, muss als abgeschmackt erscheinen, wenn man bedenkt, wie vielfältige Proben ihrer Unwissenheit dieselben in anderen weit näher liegenden Dingen abgelegt haben. Diese Betrachtungen entkräften zugleich den dritten Grund, der zu Gunsten der Alchemie erhoben worden ist. Wir geben bereitwillig zu, dass bei weitem nicht alle Alchemisten Betrüger waren, dass hingegen viele, überzeugt von der Möglichkeit der Erreichung ihres Zieles, mit reinem Herzen an die Arbeit gingen, freilich nicht um die Wissenschaft, sondern um ihren Beutel zu bereichern; dies waren ehrliche Thoren, gutmüthige Betrogene. Diejenigen aber, die im Lande umherzogen, um, gleich Taschenspielern, ihre Kunst zu zeigen, Andere mit dem angeblich erzeugten Golde zu beschenken und zu Proselyten zu machen, können wir nicht für so unschuldig halten, und eben so wenig sind wir von der Realität ihrer Kunst überzeugt. Keine ihrer Kunstproben ist so beglaubigt, wie wir es heut zu Tage von physikalischen Erfahrungen weit geringeren Werthes verlangen; und was die Uneigennützigkeit dieser Alchemisten betrifft, so giebt sie allein den Erzählungen auch noch keine höhere Glaubwürdigkeit. Denn Rechthaberei und die Eitelkeit, für einen Wundermann gehalten zu werden, sind nicht minder starke Triebfedern zum Betrug, als Geldgierde und Habsucht.

Demnach kann wohl die Frage, ob bereits Gold gemacht ist, unbedenklich verneint werden; doch hat man zuweilen das Gegentheil behauptet; so hält Schmieder die Möglichkeit der Metallverwandlung und die Existenz des Steins der Weisen für historisch erwiesen; eine Ansicht, die wenige Chemiker heutigen Tages theilen werden. Die andere Frage, ob die Umwandlung anderer Metalle in Gold möglich sei, muss man nach unseren jetzigen chemischen Kenntnissen auch verneinen. Sollte es aber auch einst gelingen, die Metalle zu zerlegen, so fragt es sich dennoch, ob es möglich sein wird, auf diesem Wege das Gold wohlfeiler zu erhalten, als wir das natürliche haben, besonders nachdem man in verschiedenen Ländern so unerwartet grosse Mengen dieses edlen Metalls aufgefunden hat. Wenn das Hauptziel der Alchemisten, indem sie nach dem Stein der Weisen suchten, darin bestand, sich langes Leben und Reichthümer zu verschaffen, so kann wenigstens der letztere Zweck mit Hülfe der Chemie viel sicherer auf anderem Wege erreicht werden, als durch Goldmachen. Die Umwandlung des Kochsalzes in Soda, die Umwandlung des farblosen Thons in die schöne, als künstliches Ultramarin bekannte Farbe sind Beweise solcher glücklicher und werthvoller Transmutationen. Und so giebt es in der technischen Chemie noch manche Probleme, deren Lösung viel mehr Wahrscheinlichkeit hat und viel sicherer zu Reichthümern führt, als die Umwandlung der unedlen Metalle in Gold. *(P.) Fe.*

Alchemilla vulgaris. 100 Theile der frischen Pflanze ent-

halten, nach Sprengel, 76,0 Wasser; 10,3 durch Wasser und 7,8 durch verdünnte Kalilauge ausziehbare Theile; 5,6 Faser und 1,66 kohlensäurefreie Asche. Diese enthielt in 100 Theilen:

Kali	30,5
Natron	2,4
Kalk	33,6
Magnesia	4,9
Thonerde	0,9
Kieselsäure	14,4
Schwefelsäure	4,4
Phosphorsäure	5,4
Chlor	3,5
Mangan- und Eisenoxyd	Spuren

Fe.

Alchornin s. Alkornin.

Aldehyd [1]), Acetylaldehyd, Acetylwasserstoff, Acetoxylwasserstoff, Acetyloxydhydrat, Unteracetylige Säure, leichter Sauerstoffäther Döbereiner's (zum Theil). Von Döbereiner zuerst, aber unrein erhalten, von Liebig rein dargestellt, genauer untersucht und Aldehyd genannt, nach den Anfangsbuchstaben, der seine Zusammensetzung und Bildung bezeichnenden Worte Al(kohol) dehyd(rogenatum).

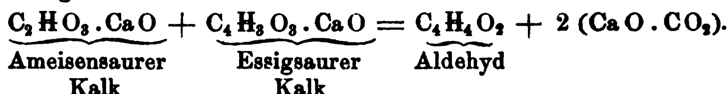
Formel: $C_4 H_4 O_2 = C_4 H_3 O_2 . H$ oder $(C_2 H_3)\ C_2 O_2 H$, oder $(C_4 H_3) O . HO$; (seine Constitution s. d. Art. Aldehyde S. 426).

Der Aldehyd entsteht bei der Oxydation des Weingeistes durch Braunstein oder chromsaures Kali und Schwefelsäure, durch Salpetersäure, Chlor, Platinchlorid und durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von Platinschwarz oder selbst Platindraht, sowie auch beim Hindurchleiten von Alkoholdampf durch ein glühendes Rohr. Aehnlich verhält sich Aether. Leitet man Hanföl durch einen schwach glühenden Flintenlauf, so bildet sich, neben anderen Producten, Aldehyd (Hess); auch bildet sich derselbe bei der trockenen Destillation des Holzes (Scanlan, Kane), und des Zuckers (Völkel). Ferner bildet sich Aldehyd bei der Oxydation des Albumins, Caseins, Fibrins (Guckelberger) und Klebers (Keller) mit Braunstein und Schwefelsäure, und bei der trockenen Destillation der Milchsäure und der milchsauren Salze mit schwacher Basis (Engelhardt). Auch bei der Destillation der Milchsäure und milchsauren Salze mit Braunstein

---

[1]) Literatur: J. W. Döbereiner, Schweigg. Journ. Bd. XXXII, S. 269; Bd. XXXIV, S. 124; Bd. XXXVIII, S. 327; Bd. LXIV, S. 466. — Liebig, Annal. d. Pharm. Bd. XIV, S. 133; Bd. XXII, S. 273; Bd. XXV, S. 17. — Hess, Pogg. Annal. Bd. XXXVIII, S. 380. — Kane, Annal. d. Pharm. Bd. XIX, S. 288. — Limpricht, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 368. — W. und R. Rogers, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XL, S. 248. — Engelhardt, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 241. — Städeler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 333. — Völkel, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 303. — Guckelberger, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 319. — Keller, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 32. — Kopp, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 214. — Fehling, Annal. d. Pharm. Bd. XXVII, S. 319. — Weidenbusch, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI, S. 152. — Pierre, Annal. de chim. et phys. [3.] T. XXXI, p. 118, im Auszug Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 125.

und Schwefelsäure (Städeler) erhält man eine reichliche Menge Aldehyd. Eine neue Bildungsweise des Aldehyds wurde vor Kurzem von Limpricht entdeckt; er erhielt denselben bei der trockenen Destillation einer Mischung gleicher Aequivalente von ameisensaurem und essigsaurem Kalk:



$$\underbrace{C_2HO_3.CaO}_{\text{Ameisensaurer Kalk}} + \underbrace{C_4H_3O_3.CaO}_{\text{Essigsaurer Kalk}} = \underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd}} + 2\,(CaO.CO_2).$$

Zur Darstellung des Aldehyds bedient man sich gewöhnlich einer von Liebig angegebenen Methode, nach welcher man ein Gemisch von 4 Thln. 80procentigem Weingeist, 6 Thln. Braunstein, 6 Thln. Schwefelsäurehydrat und 4 Thln. Wasser der Destillation unterwirft und bei sehr gut abgekühlter Vorlage so lange mit dem Erhitzen fortfährt, bis das Destillat sauer zu reagiren anfängt, was der Fall ist, wenn etwa 6 Thle. übergegangen sind. Man rectificirt nun das Destillat über sein gleiches Gewicht Chlorcalcium im Wasserbade, bis die Hälfte übergegangen ist, welche man wieder über ihr gleiches Gewicht Chlorcalcium rectificirt, und nochmals die Hälfte abdestillirt, so dass man also nun $1\frac{1}{2}$ Thle. wasserfreien Aldehyd hat, der nur noch mit etwas Weingeist, essigsaurem und ameisensaurem Aethyloxyd und einer Spur Aether verunreinigt ist. Man mischt denselben nun mit seinem doppelten Volum wasserfreiem Aether und leitet in die kalt gehaltene Mischung trockenes Ammoniakgas, welches unter Erwärmung absorbirt wird, wobei sich Krystalle von Aldehydammoniak ausscheiden, die man mehrmals mit Aether abwäscht und an der Luft trocknen lässt.

Nach W. und R. Rogers erhält man sogleich einen reineren Aldehyd, wenn man in eine geräumige tubulirte Retorte 1 Thl. fein zerriebenes zweifach-chromsaures Kali und 1 Thl. Weingeist von 0,842 specif. Gewicht bringt und nach und nach durch den Tubus $1\frac{1}{3}$ Thle. Schwefelsäurehydrat hinzufliessen lässt. Die Mischung erwärmt sich von selbst, so dass man nur zuletzt und schwach zu erhitzen braucht. Der in einer gut abgekühlten Vorlage gesammelte Aldehyd ist nur mit sehr wenig fremden Stoffen verunreinigt, und man kann ihn sogleich, mit seinem gleichen Volum Aether gemischt, zur Darstellung des Aldehydammoniaks verwenden. Auch die Destillation einer Mischung gleicher Aequivalente von ameisensaurem und essigsaurem Kalk, sowie die der milchsauren Salze mit Braunstein und Schwefelsäure, liefert ziemlich reinen Aldehyd, so dass man sich dieser Methoden auch mit Vortheil zur Darstellung desselben bedienen kann.

Zur Darstellung des reinen, wasserfreien Aldehyds löst man 2 Thle. Aldehyd-Ammoniak in 3 Thln. Wasser, bringt die Lösung in eine Retorte, setzt eine Mischung von 3 Thln. Schwefelsäurehydrat und 5 Thln. Wasser hinzu und destillirt nach angepasstem Kühlrohr $1\frac{1}{2}$ Thle. ab, die man in einem wohlverschlossenen Gefäss mit groben Stücken Chlorcalcium stehen lässt und dann im Wasserbade bei einer 30^0 nicht übersteigenden Temperatur rectificirt.

Der reine Aldehyd ist eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit von 0,80092 specif. Gew. bei 0^0 C., die bei $20^0,8$ C. siedet (Kopp). Nach Pierre ist das specif. Gewicht = 0,80551 bei 0^0 C., der Siedepunkt 22^0 C. bei $758,2^{mm}$ Barometerstand. Die Dampfdichte wurde = 1,532

gefunden (berechnet = 1,520, bei einer Condensation auf 4 Vol.). Er riecht eigenthümlich ätherartig und erstickend. Die Dämpfe des Aldehyds bewirken beim Einathmen eine Art Brustkrampf. Er mischt sich mit Wasser in jedem Verhältniss und unter Freiwerden von Wärme, ebenso mit Alkohol und Aether. Chlorcalcium scheidet ihn aus der wässerigen Lösung als eine oben aufschwimmende klare Schicht ab. Durch die Mischung mit Wasser oder Alkohol wird der Aldehyd weniger flüchtig; so siedet eine Mischung von 1 Thl. Aldehyd und 3 Thln. Wasser erst bei 37° C. Seine Lösungen reagiren neutral. Er löst Schwefel, Phosphor und Jod auf, letzteres mit brauner Farbe und, wie es scheint, ohne Veränderung. Beim Stehen verwandelt sich der Aldehyd in verschiedene Modificationen (siehe unten Verwandlungen des Aldehyds). In Berührung mit Luft nimmt der Aldehyd, am schnellsten bei Gegenwart von Platinschwarz, Sauerstoff auf und verwandelt sich in Essigsäure. Er ist leicht entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme. Chlor und Brom werden unter starker Wärmeentwickelung und Bildung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure vom Aldehyd aufgenommen, während gleichzeitig wahrscheinlich Chloral und Bromal entstehen. Verdünnte Salpetersäure verwandelt den Aldehyd beim Erwärmen unter Entwickelung von salpetriger Säure in Essigsäure. Schwefelsäurehydrat färbt den Aldehyd anfangs braun, zuletzt wird er schwarz und dick; ähnlich verhält sich trockene Phosphorsäure.

Beim Erhitzen der wässerigen oder weingeistigen Lösung von Aldehyd mit Kali wird dieselbe gelblich trübe, und es scheidet sich bald auf der Oberfläche eine rothbraune harzartige Masse aus, während man zugleich einen geistigen und einen widrigen stechenden Geruch bemerkt. Dies ist die charakteristischste Reaction auf Aldehyd. In der Lösung ist ameisensaures und essigsaures Kali enthalten. Beim Darüberleiten von Aldehyd über erhitzten Kalikalk bildet sich unter Wasserstoffentwickelung essigsaures Kali (Dumas und Stass). Mit Kalium und Natrium vereinigt sich der Aldehyd unter Wasserstoffentwickelung.

Bemerkenswerth ist das Verhalten des Aldehyds gegen Silberoxyd. Erhitzt man die wässerige Lösung desselben mit Silberoxyd oder salpetersaurem Silberoxyd, dem etwas Ammoniak zugesetzt ist, so wird das Silberoxyd reducirt, und es scheidet sich ein glänzend metallischer Ueberzug von Silber auf der Wand des Gefässes aus, ohne dass man eine Gasentwickelung bemerkt; in der Lösung findet sich essigsaures Silberoxyd (vergl. d. Art. Aldehydsäure). Auf diese Weise lassen sich die geringsten Spuren Aldehyd (Liebig) und Silber ($^1/_{40000}$ nach W. und R. Rogers) nachweisen.

Mit den doppelt-schwefligsauren Alkalien vereinigt sich der Aldehyd zu krystallinischen Verbindungen, von denen die mit zweifach schwefligsaurem Ammoniak genauer untersucht ist. (Siehe unter Aldehyd-Ammoniak.)

Modificationen des Aldehyds.

Der Aldehyd verwandelt sich beim Stehen leicht in isomere Modificationen, deren man vier kennt, von denen zwei fest und zwei flüssig sind.

α. Flüssige. Liebig erhielt eine flüssige, bei etwa 81° C.

siedende Modification, indem er reinen, in einer Röhre eingeschmolzenen Aldehyd mehrere Wochen stehen liess. Dieselbe hatte einen angenehmen ätherischen Geruch, verharzte sich nicht mit Kali, oxydirte sich nicht an der Luft und war nicht mehr mit Wasser mischbar.

Eine zweite flüssige Modification erhielt Weidenbusch, indem er reinen, etwa mit seinem halben Volum Wasser vermischten Aldehyd mit einer Spur Schwefelsäure oder Salpetersäure versetzte und die Mischung unter 0° C. erkältete. Der Aldehydgeruch verschwand allmälig, und die Flüssigkeit war alsdann nicht mehr mit Wasser mischbar. Zugleich schieden sich einige Krystalle aus, wahrscheinlich der von Liebig entdeckte Metaldehyd. Durch Schütteln mit Wasser und Rectification über Chlorcalcium gereinigt, siedet diese Modification bei 125° C. Sie ist flüssig, wasserhell und hat einen eigenthümlich aromatischen, brennend scharfen Geschmack und ist in Alkohol und Aether, sowie auch etwas in Wasser löslich. Die Dampfdichte wurde = 4,5830 gefunden, bei einer Condensation auf 4 Volume der Formel $C_{12}H_{12}O_6$ entsprechend. Für sich oder in Berührung mit Wasser, geht diese Modification leicht in eine Säure über, und vermischt sich mit dem Wasser; zuweilen scheiden sich auch Krystalle aus demselben ab. Mit etwas Schwefelsäure oder Salpetersäure erhitzt, geht diese Modification wieder in gewöhnlichen Aldehyd über.

β. Feste. Der reine Aldehyd verwandelt sich in verschlossenen Gefässen häufig theilweise in klare, durchsichtige, geruchlose vierseitige Prismen von Metaldehyd, die ziemlich hart sind, sich leicht pulverisiren lassen und leicht in Alkohol und Aether, kaum in Wasser löslich sind. Bei 120° C. sublimiren dieselben, ohne vorher zu schmelzen, in weissen durchsichtigen Nadeln.

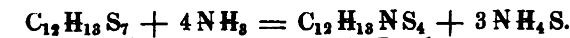
Bei starker Kälte schieden sich aus wasserfreiem, über Chlorcalciumstücken aufbewahrtem Aldehyd, ausser den eben erwähnten Metaldehyd, lange durchsichtige Säulen von Elaldehyd aus, die bei + 2°C. schmelzen, bei 0° C. wieder erstarren und bei 94° C. sieden. Der Geschmack ist brennend, der Geruch ähnlich dem des Aldehyds, aber weniger erstickend. In Wasser, Weingeist und Aether ist der Elaldehyd löslich, er wird beim Kochen mit Kali nicht verändert, reducirt beim Erhitzen Silberoxyd, das Silber scheidet sich aber als schwarzes Pulver aus. In Aether gelöst, absorbirt er Ammoniakgas nicht, von Schwefelsäure wird er namentlich in der Wärme leicht geschwärzt. Die Dampfdichte ist 4,5157, welches bei einer Condensation auf 4 Vol. ebenfalls der Formel $C_{12}H_{12}O_6$ entspricht (Fehling).

Verwandlungen des Aldehyds. — 1) Durch Schwefelwasserstoff. Nach Weidenbusch bildet sich beim Sättigen der wässerigen Aldehydlösung mit Schwefelwasserstoffgas ein dickflüssiges Oel, welches die Schwefelwasserstoffverbindung des sogenannten Acetylmercaptans $C_4H_4S_2$ ist; Weidenbusch nannte sie so, weil sie in demselben Verhältniss zum Aldehyd, wie das Mercaptan zum Alkohol steht, obwohl beide im Verhalten keine Aehnlichkeit haben. Setzt man zu dem Oele ein wenig concentrirte Schwefelsäure, oder leitet man Salzsäuregas hinzu, so verwandelt sich dasselbe unter Schwefelwasserstoffentwickelung in eine weisse krystallinische Masse von Acetylmercaptan. Dasselbe bildet sich auch beim Erhitzen des Oeles für sich, sowie beim Stehen der Lösung desselben in schwefelwasserstoffhaltigem Wasser an der Luft.

In Alkohol und Aether ist das Acetylmercaptan löslich und krystallisirt daraus in blendendweissen glänzenden Nadeln, die bei 45° C. sublimiren, sich etwas in Wasser lösen, neutral reagiren und einen unbehaglichen, knoblauchartigen Geruch besitzen. Auch in concentrirter Schwefelsäure ist das Acetylmercaptan löslich, und wird durch Zusatz von Wasser wieder daraus gefällt. Von Kali und Ammoniak wird dieser Körper nicht verändert, Chlor verwandelt ihn in eine ölartige Flüssigkeit von furchtbarem Geruch. Salpetersäure zersetzt ihn unter starkem Aufbrausen.

Mit salpetersaurem Silberoxyd bildet das Acetylmercaptan eine Verbindung von der Zusammensetzung $3\,(C_4H_4S_2) + 2\,(AgO\,.\,NO_5)$. Vermischt man alkoholische Lösungen von Acetylmercaptan und salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht ein dicker weisser Niederschlag, den man durch Erhitzen auflöst, wobei sich etwas Schwefelsilber abscheidet. Die Lösung setzt beim Erkalten die Verbindung in weissen perlmutterglänzenden Flittern ab, die sich am Lichte färben, wie Acetylmercaptan riechen, nicht in kaltem absoluten Alkohol, leichter dagegen in verdünntem Weingeist löslich sind. Die wässerige Lösung wird beim Eindampfen unter Abscheidung von Schwefelsilber zersetzt, ebenso zerlegt es sich beim Erhitzen mit Alkalien, wobei Acetylmercaptan überdestillirt.

Die Schwefelwasserstoffverbindung, welche man auf die oben angegebene Weise erhält, hat die Zusammensetzung $3\,(C_4H_4S_2) + HS$. Im leeren Raum getrocknet hat sie ein specif. Gewicht von 1,134; sie ist etwas in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, fetten und ätherischen Oelen löslich und besitzt einen festhaftenden Knoblauchgeruch. Bei 180° C. fängt das Oel an zu sieden, der Siedepunkt steigt fortwährend und es bleibt eine braune schmierige Masse zurück, die beim Erkalten vollständig zu Krystallen von Acetylmercaptan erstarrt. Leitet man Ammoniakgas zu der Schwefelverbindung, so bildet sich Thialdin neben Schwefelammonium:

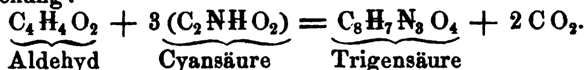


$$\underbrace{C_{12}H_{13}S_7}_{\text{Schwefelwasserstoffacetylmercaptan}} + 4\,NH_3 = \underbrace{C_{12}H_{13}NS_4}_{\text{Thialdin}} + 3\,NH_4S.$$

2) Durch Cyansäure:

Beim Zusammenkommen von Cyansäure mit wasserfreiem Aldehyd bildet sich die (1846) von Liebig und Wöhler entdeckte Trigensäure, $HO\,.\,C_8H_6N_3O_3$. Man stellt sie dar, indem man Cyansäuredämpfe in mit kaltem Wasser abgekühlten Aldehyd leitet, wobei sich die Flüssigkeit zuerst erwärmt, worauf sie nach einiger Zeit durch Kohlensäureentwickelung ins Sieden geräth und dann zu einer zähen blasigen Masse erstarrt. Am besten kühlt man den Aldehyd mit Eis ab, leitet Cyansäure hinzu, worauf die Kohlensäureentwickelung langsam vor sich zu gehen anfängt wenn die Mischung die Lufttemperatur angenommen hat, und dann Tagelang anhält, wobei entweder eine halberstarrte Masse oder eine syrupartige Flüssigkeit zurückbleibt, die mit der Zeit Krystallkrusten absetzt. Zur Reinigung von beigemengtem Cyamelid, Aldehydammoniak u. s. w. löst man sie in mässig starker Salzsäure, kocht so lange Aldehyd weggeht, filtrirt heiss, worauf bei mehrtägigem Stehen die meiste Trigensäure in kleinen meist sternförmig vereinigten Prismen auskrystallisirt. Sie reagirt schwach sauer, in

Alkohol ist sie kaum löslich. Beim Erhitzen schmilzt sie und wir dann unter Verkohlung zersetzt, wobei Chinolin und später Cyansäu entweicht. — Die Bildung der Trigensäure erklärt sich nach folge der Gleichung:



$$\underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd}} + 3\underbrace{(C_2NHO_2)}_{\text{Cyansäure}} = \underbrace{C_8H_7N_3O_4}_{\text{Trigensäure}} + 2\,CO_2.$$

Trigensaures Silberoxyd, $AgO\,.\,C_8H_6N_3O_3$, erhält ma auf Zusatz von verdünntem Ammoniak zu der Mischung der Lösung von Trigensäure und salpetersaurem Silberoxyd, als weissen pulverige Niederschlag, der sich am Lichte violett färbt. Aus der Lösung i heissem Wasser scheidet es sich beim Erkalten wieder pulverig a Bei 120° bis 130° C. wird dasselbe unter Wasserverlust hellbrau schmilzt etwas über 160° C., wird schwarz und entwickelt nach Ch nolin riechende Dämpfe. *(H. K.) A. S.*

Aldehyd-Ammoniak, Unteracetyligsaures Ammoniak[1]), $C_4H_4O_2.NH_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\ NH_4\end{matrix}\right\}$, von Döbereiner zuerst bemerkt wurde auf die beim Aldehyd angegebene Weise von Liebig dargestellt und zuerst untersucht. Man erhält die Krystalle, wenn man die ätherische Lösung des Aldehyds mit trockenem Ammoniakgas sättigt, wobei sich namentlich nach mehrtägigem Stehen grosse Krystalle ausscheiden. Besonders schöne erhält man, wenn man die concentrirte alkoholische Lösung derselben mit Aether vermischt und ruhig stehen lässt, oder auch beim Auflösen derselben in warmem Acetal und Essigäther und langsamem Abkühlen. Die so dargestellten Krystalle sind deutliche Rhomboëder, deren Endkantenwinkel 85°16′ beträgt und an denen zuweilen die Endkanten durch das erste stumpfere Rhomboëder abgestumpft (sind $a:c = 1:1{,}3949 = 0{,}7169:1$, Rammelsberg). Die Krystalle sind farblos, durchsichtig, glasglänzend, stark lichtbrechend, ziemlich hart und leicht pulverisirbar; sie schmelzen bei 70° bis 80° C., destilliren bei 100° C. unverändert und sind leicht entzündlich. Sie haben einen eigenthümlichen ammoniakalisch terpentinartigen Geruch, die Dämpfe röthen Curcuma, die wässerige Lösung reagirt alkalisch. In Wasser ist das Aldehyd-Ammoniak in jedem Verhältniss löslich, etwas weniger in Alkohol und sehr schwer in Aether. An der Luft, namentlich im Sonnenlichte werden die Krystalle gelb, später braun und schmierig, zuletzt ganz flüssig, und riechen alsdann beim Erhitzen wie verbrannte Thierstoffe. Durch Destillation im Wasserbade erhält man daraus wieder weisses Aldehydammoniak, während ein brauner, in Wasser löslicher Rückstand bleibt, der essigsaures Ammoniak, sowie ein anderes Ammoniaksalz enthält. Säuren, selbst Essigsäure, zersetzen das Aldehyd-Ammoniak, unter Freiwerden von Aldehyd und Bildung eines Ammoniaksalzes. Schwefelsäurehydrat und Kali verändern es, wie den Aldehyd. Farblose Krystalle werden von concentrirter Kalilauge nicht zersetzt

[1]) Literatur: Liebig, Annal. d. Pharm. Bd. XIV, S. 144; auch Pogg. Annal. [2.] Bd. VI, S. 285. — Aderholt, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVI, S. 375. — Redtenbacher, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 40; auch Ph. Centralblatt 1848. S. 171. — Gössmann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCI, S. 122. — M. S. Diez, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 301; im Ausz. Pharm. Centralbl. 1854. S. 670.

(Aderholt). Flüssig gewordenes Aldehyd-Ammoniak, mit überschüssigem kaustischem Baryt destillirt, entwickelt viel Ammoniak und eine geringe Menge eines flüchtigen, nicht näher untersuchten, eigenthümlichen Stoffes, während im Rückstand ameisensaurer Baryt enthalten ist. Beim Erwärmen mit Wasser und Silberoxyd entwickelt sich Ammoniak und Aldehyd, metallisches Silber scheidet sich als spiegelnder Ueberzug aus, und die Lösung enthält, neben freiem Ammoniak, Silberoxyd; durch Zusatz von Baryt wird das Silberoxyd gefällt, welches beim Erwärmen mit der Flüssigkeit zu metallischem Silber reducirt wird, während in der Lösung essigsaurer Baryt enthalten ist.

Beim Vermischen concentrirter Lösungen von Aldehyd-Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd entsteht ein blendend weisser feinkörniger Niederschlag, den man durch Waschen mit Weingeist, worin er schwer löslich ist, rein erhält. In Wasser ist derselbe leicht löslich. Bei schwachem Erwärmen der wässerigen Lösung entweicht Aldehyd, während ein Theil des Silbers reducirt wird; beim Erwärmen mit Schwefelsäurehydrat entwickelt sich salpetrige Säure, mit Kalk Ammoniak. Die Analyse der Verbindung gab 18,8 Proc. (8 Aeq.) C, 4,2 Proc. (11 Aeq.) H und 41,9 Proc. (1 Aeq.) Ag.

Saures schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak entsteht, nach Redtenbacher, wenn in eine Lösung von Aldehyd-Ammoniak in Alkohol schwefligsaures Gas geleitet wird. Das Gas wird unter Wärmeentwickelung in reichlicher Menge absorbirt, und bei guter Abkühlung scheidet sich die Verbindung, sobald die Flüssigkeit sauer zu reagiren anfängt, in kleinen, weissen Prismen, oder bei nicht hinreichender Abkühlung in undeutlichen Krystallen ab. Sie haben dieselbe Zusammensetzung wie das Taurin, $C_4H_7NO_2 + 2SO_2 = C_4H_7NS_2O_6$; die Eigenschaften beider Körper sind aber durchaus verschieden. Das saure schwefligsaure Aldehyd-Ammoniak löst sich in Wasser und in Weingeist, in geringer Menge auch in absolutem Alkohol. Die Lösungen reagiren sauer und schmecken nach schwefliger Säure und Aldehyd-Ammoniak. Beim Verdunsten derselben, selbst im luftleeren Raume werden nur selten Krystalle erhalten, gewöhnlich bleibt eine zähe, gummiartige Masse zurück. Werden die Krystalle der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so erleiden sie auch im trockenen Zustande eine langsame Veränderung, bei 100°C. werden sie bräunlich und verlieren bedeutend an Gewicht, noch höher erhitzt, werden sie braun, zuletzt schwarz, schwellen unter Entwickelung eines verbrennendem Taurin ähnlichen Geruches auf und hinterlassen eine schwammige Kohle. In einem an beiden Enden zugeschmolzenen Glasrohr erhitzt, scheinen sich die Krystalle bei 100° C. wenig zu verändern, werden aber bei 120° bis 140° C. unter Entwickelung von schwefliger Säure gelblich. Säuren entwickeln aus dem Salze schweflige Säure und Aldehyd. Mit Kali entsteht dieselbe Reaction, als wenn Aldehyd oder Aldehyd-Ammoniak mit Kali behandelt wird.

Beim raschen Erhitzen des schwefligsauren Aldehyd-Ammoniaks mit dem vierfachen Gewicht eines Gemenges von Aetzkali und Kalkhydrat entweicht Aethylamin (Gössmann) oder vielleicht richtiger Bimethylamin:



$$C_4H_7NO_2 + 2SO_2 = C_4H_7N + 2SO_3.$$

Aus dem Aldehydammoniak entstehen durch Einwirkung verschiedener Körper mehrere interessante Producte:

1) durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs bildet sich eine schwefelhaltige Base, Thialdin;

2) bei der Einwirkung des Selenwasserstoffs das entsprechende Selenaldin;

3) beim Zusammenbringen mit Schwefelkohlenstoff die schwache Base Carbothialdin;

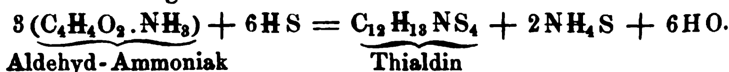
4) beim Erhitzen von Aldehyd-Ammoniak mit Blausäure und Salzsäure die organische Base Alanin;

5) beim längeren Stehen einer Mischung von Aldehyd-Ammoniaklösung, Blausäure und Salzsäure das Hydrocyanaldin.

6) Nach M. S. Diez scheiden sich aus der Mischung einer Lösung von Aldehyd-Ammoniak in wenig Alkohol mit überschüssigem Jodmethyl nach einigen Stunden Krystalle von jodwasserstoffsaurem Trimethylamin aus.

Abkömmlinge des Aldehyd-Ammoniaks[1]).

1) Thialdin, Formel: $C_{12}H_{13}NS_4$, organische Base (1847) von Wöhler und Liebig entdeckt. Man erhält es beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässerige Lösung von Aldehyd-Ammoniak. Am besten löst man das Aldehyd-Ammoniak in 12 bis 16 Theilen Wasser, setzt auf jede Unze des letzteren 10 bis 15 Tropfen Ammoniaklösung zu und leitet längere Zeit, 4 bis 5 Stunden, langsam Schwefelwasserstoffgas ein, wobei die Flüssigkeit sich anfangs weisslich trübt, bei Beendigung der Operation aber wieder klar wird, während sich oft grosse Krystalle von Thialdin ausgeschieden haben. 3 Aeq. Aldehyd-Ammoniak und 6 Aeq. Schwefelwasserstoff zerlegen sich hierbei nach folgender Gleichung:



$$3\underbrace{(C_4H_4O_2 . NH_3)}_{\text{Aldehyd-Ammoniak}} + 6HS = \underbrace{C_{12}H_{13}NS_4}_{\text{Thialdin}} + 2NH_4S + 6HO.$$

Zur Reinigung der Krystalle lässt man sie auf einem Trichter abtropfen und wäscht sie mit Wasser zur Entfernung des Schwefelammoniums, presst sie alsdann zwischen Papier und löst die getrockneten Krystalle in Aether, setzt $^1/_3$ Vol. Alkohol hinzu und lässt die Lösung langsam verdunsten, wobei das Thialdin in 2 Zoll grossen Krystallen erhalten werden kann. Die Mutterlauge giebt bei weiterem Eindampfen noch mehr, aber gelbliche Krystalle, zuletzt enthält die Lösung nur Schwefelammonium. Zuweilen erhält man beim Einleiten von Schwefelwasserstoff keine Krystalle, sondern ein schweres, stinkendes Oel, ein Gemenge von Thialdin mit einer kleinen Menge eines ölartigen Körpers. Um hieraus Thialdin zu gewinnen, schüttelt man

---

[1]) Literatur: Wöhler und Liebig, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 1; auch Pharm. Centralbl. 1847. S. 273. — Gössmann, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 184. — Redtenbacher und Liebig, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 43; auch Pharm. Centralbl. 1848. S. 171. — A. Strecker, Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXXVII, S. 29; im Auszug Pharm. Centralbl. 1850. S. 785. Journ. de Pharm. [3.] Bd. XVIII, S. 393. Chem. Gaz. 1850. S. 409. — A. Strecker, das chemische Laboratorium der Universität zu Christiania S. 45; auch Annal. der Chem. und Phys. Bd. XCI, S. 349.

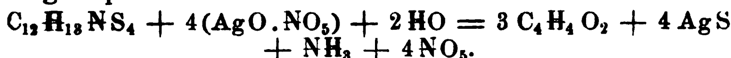
das so viel wie möglich von Wasser befreite Oel mit seinem halben Volum Aether, welcher dasselbe leicht löst, bringt die oben aufschwimmende ätherische Lösung mit etwas concentrirter Salzsäure in ein verschliessbares Glas, schüttelt, wobei sich ein krystallinischer Brei von salzsaurem Thialdin bildet, den man durch Waschen mit Aether von beigemengtem Oel befreit. Benetzt man die trockenen Krystalle mit concentrirtem Ammoniak und setzt Aether zu, so löst dieser das Thialdin, welches durch Verdunsten der Lösung rein und krystallisirt erhalten wird. Auch der beim Acetylmercaptan (s. Art. Aldehyd, Verwandlungen S. 416) erwähnte ölförmige Körper $C_{12}H_{12}S_6 + HS$ giebt beim Zusammenkommen mit Ammoniak Thialdin:



$$C_{12}H_{13}S_7 + 4NH_3 = C_{12}H_{13}NS_4 + 3NH_4S.$$

Das Thialdin stellt grosse farblose, stark lichtbrechende rhombische Krystalle dar ($a : b : c = 0,5337 : 1 : 0,9430$, Rammelsberg), die bei 43° C. schmelzen, bei 42° C. wieder erstarren und bei 18° C. ein specif. Gewicht von 1,191 besitzen. Sie haben einen eigenthümlichen aromatischen, auf die Dauer unangenehmen Geruch, verdampfen schon bei gewöhnlicher Temperatur ohne Rückstand; auch mit Wasserdämpfen sind sie ohne Zersetzung flüchtig, aber beim Erhitzen für sich werden sie zersetzt, indem ein übelriechendes, erst nach längerer Zeit erstarrendes Oel überdestillirt und ein dicker, brauner, schwefelhaltiger Rückstand bleibt.

Das Thialdin ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und noch leichter in Aether löslich. In mit Aetherdampf beladener Luft zerfliesst es; die Lösungen des Thialdins sind ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Die alkoholische Lösung giebt mit essigsaurem Bleioxyd nach einiger Zeit einen gelben Niederschlag, der erst roth und zuletzt schwarz wird; mit salpetersaurem Silberoxyd einen anfangs weissen, später gelben und zuletzt schwarzen Niederschlag. Beim Erhitzen mit salpetersaurem Silberoxyd zersetzen sich das Thialdin und seine Salze, indem Schwefelsilber niederfällt, Aldehyd entweicht, wonach in der Lösung Salpetersäure und Ammoniak enthalten ist:



$$C_{12}H_{13}NS_4 + 4(AgO.NO_5) + 2HO = 3C_4H_4O_2 + 4AgS + NH_3 + 4NO_5.$$

Beim mehrstündigen Erhitzen mit Silberoxyd und Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 100° C. verwandelt sich das Thialdin, nach Gössmann, in Leucin [1]):



$$C_{12}H_{13}NS_4 + 4AgO = C_{12}H_{13}NO_4 + 4AgS.$$

Beim Glühen mit Kalkhydrat bildet sich Chinolin.

Die alkoholische Lösung des Thialdins giebt mit Platinchlorid nach einiger Zeit einen schmutzig gelben Niederschlag, mit Quecksilberchlorid entsteht ein anfangs weisser, später gelbwerdender Niederschlag. In einer Cyanquecksilberlösung bringt Thialdin einen weissen Niederschlag hervor, der beim Kochen schwarz wird, indem er sich in Schwefelquecksilber verwandelt, während feine krystallinische, sehr flüchtige Nadeln sublimiren, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind, in denen ein Theil oder aller Schwefel des Thialdins gegen Cyan ausgetauscht zu sein scheint.

---

[1]) Gössmann hat den Körper nicht analysirt, die von ihm angegebenen Eigenschaften stimmen nicht völlig mit denen des Leucins überein.

Das Thialdin bildet mit den Säuren leicht lösliche Salze, von denen das salzsaure und salpetersaure genauer untersucht sind.

Chlorwasserstoffsaures Thialdin, $C_{12}H_{13}NS_4 . HCl$, erhält man durch Auflösen von Thialdin in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Verdampfen an der Luft oder im Wasserbade, in oft zolllangen, farblosen, sehr glänzenden Prismen, die ziemlich leicht in kaltem Wasser, weniger in Alkohol, in beiden noch leichter in der Wärme, nicht in Aether löslich sind. Beim Erhitzen bräunt sich das Salz, ohne zu schmelzen, unter Zersetzung, indem Salmiak sublimirt und ein stinkendes mit trüber leuchtender Flamme brennendes Gas entweicht.

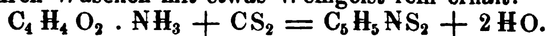
Salpetersaures Thialdin, $C_{12}H_{13}NS_4 . HO . NO_5$, erhält man durch Sättigen verdünnter Salpetersäure mit reinem Thialdin, oder Vermischen der ätherischen Lösung des unreinen Thialdins mit Salpetersäure, wo man die im letzteren Falle erhaltene Krystallmasse mit Aether abwäscht und aus Wasser umkrystallisirt, wobei man es in feinen weissen Nadeln erhält, die leichter als das chlorwasserstoffsaure Salz in Wasser löslich sind. Sie lösen sich in kaltem, leichter in heissem Alkohol, nicht in Aether, und schmelzen beim Erhitzen unter Zersetzung.

2) Selenaldin. Wahrscheinliche Formel: $C_{12}H_{13}NSe_4$. Von Wöhler und Liebig (1847) entdeckt. Man leitet in eine mässig concentrirte Aldehyd-Ammoniaklösung aus Einfach-Seleneisen und verdünnter Schwefelsäure entwickeltes Selenwasserstoffgas, nachdem man vorher durch Wasserstoffgas die Luft aus dem ganzen Apparat entfernt hat. Anfangs trübt sich die Lösung, hierauf scheiden sich Krystalle von Selenaldin aus; wenn dies nicht mehr geschieht, treibt man durch Wasserstoff das Selenwasserstoffgas aus, verdrängt die über den Krystallen befindliche Selenammoniumlösung, da dieselbe an der Luft Selen auszuscheiden anfängt, durch einen Strom luftfreien kalten Wassers, bringt die Krystalle auf ein Filter, presst sie zwischen Löschpapier und trocknet dieselben über Schwefelsäure. Die Krystalle des Selenaldins sind farblos, wahrscheinlich mit Thialdin isomorph, und werden an der Luft sogleich gelb. Sie besitzen einen schwachen, aber unangenehmen Geruch, sind etwas in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Die Lösungen des Selenaldins werden an der Luft trübe und scheiden einen orangegelben Körper aus. Auch im Vacuum über Schwefelsäure zersetzen sich die Lösungen; sie verdunsten darin, unter Bildung desselben gelben Körpers, während die Schwefelsäure Ammoniak aufgenommen hat. Der gelbe amorphe Körper, neben dem sich, wie es scheint, auch Aldehyd-Ammoniak bildet, ist unlöslich in Alkohol und Aether und schmilzt beim Erhitzen zu einer rothgelben, lange weichbleibenden Masse. Beim Erhitzen für sich verkohlt er und entwickelt ein höchst stinkendes, Selen haltendes Oel. Beim Kochen der wässerigen Lösung des Selenaldins scheidet sich auch derselbe Körper aus, unter Entwickelung eines sehr widrigen Geruchs. Auch beim Erhitzen für sich wird es unter Entwickelung eines stinkenden Geruchs zersetzt.

Das Selenaldin scheint sich mit Chlorwasserstoffsäure zu verbinden, es löst sich darin auf, und wird durch Ammoniak wieder krystallinisch daraus abgeschieden. Die Lösung fängt ebenfalls gleich an sich zu zersetzen.

3) Carbothialdin, $C_5H_5NS_2$, von Redtenbacher und

Liebig (1848) entdeckt, ist eine schwache organische Base, die sich beim Zusammenbringen einer alkoholischen Lösung von Aldehyd-Ammoniak mit Schwefelkohlenstoff, wobei sich die Masse schwach erwärmt, nach einigen Minuten in glänzenden weissen Krystallen ausscheidet, die man durch Waschen mit etwas Weingeist rein erhält:

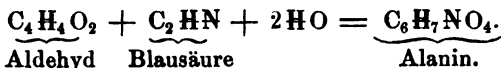


$$\underbrace{C_4H_4O_2 \,.\, NH_3}_{\text{Aldehyd-Ammoniak}} + CS_2 = \underbrace{C_6H_5NS_2}_{\text{Carbothialdin}} + 2HO.$$

Es ist in Wasser und kaltem Aether kaum, schwer in kaltem, leicht in kochendem Alkohol löslich, aus dem es umkrystallisirt werden kann. In verdünnter Salzsäure löst es sich schnell, anfangs wird es von Ammoniak und den fixen Alkalien wieder unverändert daraus niedergeschlagen, aber nach einiger Zeit verwandelt sich die Flüssigkeit in einen weissgelben, in Wasser unlöslichen Brei. Beim Kochen mit überschüssiger Salzsäure zerfällt das Carbothialdin in Salmiak, Schwefelkohlenstoff und Aldehyd. Aus der heissen alkoholischen Lösung des Carbothialdins scheidet Oxalsäure, auf Zusatz von Aether, Krystalle von oxalsaurem Ammoniak ab. Die alkoholische Lösung giebt mit Kupfersalzen einen dicken, grünen, mit salpetersaurem Silberoxyd einen grünlich schwarzen Niederschlag, der sehr bald, unter Verwandlung in Schwefelsilber, schwarz wird. In Sublimatlösung bewirkt es einen dicken, gelblich-weissen, käsigen Niederschlag. Man kennt die Zusammensetzung der Verbindungen des Carbothialdins nicht, das Aequivalentgewicht desselben ist noch unbekannt.

4) Alanin. Entdeckt von Strecker (1850). Formel: $C_6H_7NO_4$.

Das Alanin entsteht durch Vereinigung der Elemente von Aldehyd, Blausäure und Wasser, wenn man Aldehyd-Ammoniak mit verdünnter Blausäure und Salzsäure zum Kochen erhitzt, nach der Gleichung:



$$\underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd}} + \underbrace{C_2HN}_{\text{Blausäure}} + 2HO = \underbrace{C_6H_7NO_4}_{\text{Alanin.}}$$

Zur Darstellung desselben vermischt man die wässerige Lösung von 2 Thln. Aldehyd-Ammoniak und 1 Thl. wasserfreier Blausäure mit überschüssiger Salzsäure in einer Porzellanschale und verdampft im Wasserbade zur Trockne. Der Rückstand enthält neben salzsaurem Alanin eine grosse Menge von Salmiak; man zieht ersteres mit kaltem Wasser aus, kocht die Lösung mit Bleioxydhydrat, das man in kleinen Portionen zusetzt, so lange sich Ammoniak entwickelt, filtrirt von dem unlöslichen basischen Chlorblei ab, und fällt das gelöste Bleioxyd durch Einleiten von Schwefelwasserstoff aus. Beim Eindampfen im Wasserbade krystallisirt das Alanin.

Vortheilhafter ist es, das Gemenge von salzsaurem Alanin und Salmiak mit einer Mischung von Alkohol und Aether zu behandeln, worin nur ersteres leicht löslich ist, und, nachdem man die Lösung eingedampft hat, die Salzsäure durch Kochen mit Bleioxydhydrat abzuscheiden.

Das Alanin krystallisirt in farblosen schiefen Säulen mit rhombischer Basis, beim raschen Erkalten in büschelförmig vereinigten Prismen und Nadeln. Die Krystalle sind perlmutterglänzend, hart und knirschen zwischen den Zähnen. Es löst sich in 4,6 Thln. Wasser von 17° C., leichter in heissem, aber nur sehr wenig in kaltem Alkohol (in 500 Thln. 80procentigem Weingeist), gar nicht in Aether. Die

wässerige Lösung schmeckt stark süss und zeigt keine Reaction auf Pflanzenfarben. Beim Erhitzen über 200° C. sublimirt es und fällt in feinen, schneeartigen Krystallen nicht weit von der erhitzten Stelle nieder. Bei sehr rascher Erhitzung schmilzt es und zersetzt sich dabei zum Theil; auf dem Platinblech rasch erhitzt, verbrennt es mit violetter Flamme.

Das Alanin unterscheidet sich leicht von den mit ihm isomeren Stoffen, dem Urethan, Lactamid und Sarkosin, namentlich leicht von den ersteren, welche beide schon unter 100° C. schmelzen und in Alkohol löslich sind, weniger leicht von dem Sarkosin. Doch ist letzteres leichter in Wasser löslich und sublimirt schon bei 100°. Es zeigt dagegen grosse Uebereinstimmung mit dem Glycocoll und Leucin, welche derselben homologen Reihe angehören.

Verbindungen des Alanins. Das Alanin vereinigt sich mit Säuren, Metalloxyden und, wie es scheint, auch mit Salzen. Die Verbindungen mit Säuren entsprechen denen der organischen Basen und enthalten Alanin nebst Säurehydrat oder Wasserstoffsäure, ohne Abscheidung von Wasser. In den Verbindungen des Alanins mit Metalloxyden ist dagegen 1 Aeq. Wasser durch 1 Aeq. Metalloxyd vertreten.

Verbindungen mit Säuren. Salpetersaures Alanin, $C_6 H_7 N O_4 . HO . NO_5$, hinterbleibt beim Verdunsten der Lösung von Alanin in verdünnter Salpetersäure in farblosen, langen Nadeln. Sie zerfliessen an feuchter Luft, lösen sich sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol auf. Bei längerem Erhitzen auf 100° C. färben sie sich gelb, und zersetzen sich.

Salzsaures Alanin, $2(C_6 H_7 N O_4) . H Cl$, entsteht beim Behandeln von Alanin mit trockenem salzsauren Gas; es ist in Wasser leicht löslich, wenig in Alkohol. Eine andere Verbindung, $C_6 H_7 N O_4 . H Cl$, erhält man beim Eindampfen einer Lösung von Alanin in überschüssiger Salzsäure, doch nur schwierig in Krystallen. Sie ist äusserst zerfliesslich, und löst sich auch in Alkohol mit der grössten Leichtigkeit auf. Weder die wässerige, noch die alkoholische Lösung dieses Salzes giebt mit Platinchlorid einen Niederschlag. Beim Eindampfen mit überschüssigem Platinchlorid krystallisirt ein Platindoppelsalz, $2 C_6 H_7 N O_4, H Cl + Pt Cl_2$, in feinen gelben Nadeln, welche in Wasser, Weingeist und selbst etwas in Aetherweingeist löslich sind.

Schwefelsaures Alanin ist in Wasser sehr leicht löslich und hinterbleibt beim Verdunsten als syrupartige Masse, welche man mit kaltem Alkohol abwaschen kann. Die wässerige Lösung desselben wird durch Alkohol nicht gefällt.

Verbindungen mit Metalloxyden. Alanin-Bleioxyd, $2(PbO . C_6 H_6 N O_3) + HO . PbO + 5$ aq. Aus der alkalisch reagirenden Lösung von Bleioxyd in wässerigem Alanin krystallisiren beim Abdampfen und Erkalten glasglänzende farblose Nadeln. Versetzt man die wässerige Lösung mit Alkohol, so trübt sie sich milchig und erstarrt zu einer von strahlenförmig gruppirten Nadeln gebildeten Masse. Beim Trocknen über Schwefelsäure zerfallen sie zu einem weissen Mehl. Bei 100° C. verlieren sie 8,6 Proc. Wasser, entsprechend 5 Aeq.

Alanin-Kupferoxyd, $CuO . C_6 H_6 N O_3 +$ aq., krystallisirt aus einer mit Kupferoxyd gekochten Alaninlösung in tiefblau gefärbten Nadeln, zum Theil auch in dickeren rhombischen Prismen. In Wasser ist es leicht mit dunkelblauer Farbe löslich; Alkohol löst es fast nicht.

Bei 100° C. verändert es sich nicht; bei 120° C. verliert es 1 Aeq. Wasser und wird hellblau gefärbt; als Pulver sieht es fast weiss aus.

Alanin-Silberoxyd, $AgO . C_6H_6NO_3$. Silberoxyd löst sich beim Kochen mit Alaninlösung; beim Erkalten der farblosen Flüssigkeit scheiden sich kleine gelbe Nadeln in halbkugelförmigen Massen vereinigt ab. Am Licht färben sie sich dunkler, sowie auch beim Erhitzen auf 100° C. im feuchten Zustande. Trocken verändern sie sich nicht bei 100° C.

Alanin-salpetersaures Silberoxyd. Beim Eindampfen einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd und Alanin erhält man einen etwas geschwärzten Rückstand, welcher in Weingeist löslich ist. Beim Verdunsten erhält man farblose, rhombische Tafeln von ziemlicher Härte, die beim Erhitzen schmelzen und unter schwacher Verpuffung mit Hinterlassung eines Silberschwammes sich zersetzen.

Verwandlungen des Alanins. Das Alanin wird weder beim Kochen mit verdünnten Säuren noch mit Alkalien verändert. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich, ohne dass selbst beim Kochen Schwärzung eintritt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entweicht Wasserstoffgas und Ammoniak; es entsteht zugleich Cyankalium und essigsaures Kali. Beim Kochen in wässeriger Lösung mit Bleihyperoxyd zerfällt es in Aldehyd, Kohlensäure und Ammoniak.

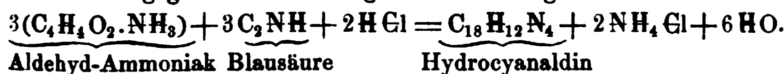
Leitet man in die wässerige Lösung von Alanin salpetrige Säure, so entweicht Stickstoff und die Lösung enthält Milchsäure:



$$\underbrace{C_6H_7NO_4}_{\text{Alanin}} + NO_3 = \underbrace{C_6H_6O_6}_{\text{Milchsäure}} + 2N + HO.$$

Durch Schütteln mit Aether entzieht man dieselbe der wässerigen Lösung.

5) Hydrocyanaldin, $C_{18}H_{12}N_4$, von A. Strecker (1854) entdeckt. Man überlässt eine Mischung von Aldehyd-Ammoniak, Blausäure und soviel verdünnter Chlorwasserstoffsäure, dass die Flüssigkeit deutlich sauer reagirt, in einem verschlossenen Gefässe bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, worauf sich nach kürzerer oder längerer Zeit, namentlich im Sonnenlichte, in der Flüssigkeit farblose Krystallnadeln bilden, die allmälig wachsen, so dass zuletzt die ganze Flüssigkeit davon durchzogen ist, die man durch Waschen mit etwas kaltem Wasser reinigt. Seine Bildung geschieht nach folgender Gleichung:



$$\underbrace{3(C_4H_4O_2 . NH_3)}_{\text{Aldehyd-Ammoniak}} + \underbrace{3C_2NH}_{\text{Blausäure}} + 2HCl = \underbrace{C_{18}H_{12}N_4}_{\text{Hydrocyanaldin}} + 2NH_4Cl + 6HO.$$

Es ist sehr leicht in kochendem Wasser und in Alkohol, weniger in kaltem Wasser und in Aether löslich [1]). Die Lösungen reagiren neutral und sind geschmacklos. Beim Erhitzen schmilzt es und sublimirt bei vorsichtigem Erwärmen unverändert, bei raschem Erhitzen schwärzt es sich unter Verbreitung eines blausäureähnlichen Geruchs.

Die wässerige Lösung des Hydrocyanaldins giebt mit salpetersaurem Silberoxyd, selbst bei Zusatz von Salpetersäure, keinen Niederschlag, erst beim Kochen dieser Lösung scheidet sich Cyansilber aus, während Aldehyd entweicht. In der Kälte scheint Kali nicht einzuwir-

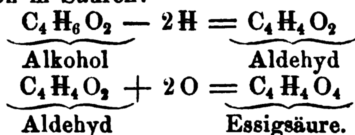
---

[1]) Aus concentrirten wässerigen Lösungen scheidet es sich in Schuppen, aus verdünnten in nadelförmigen Krystallen ab.

ken, beim Kochen entweicht Ammoniak und die Lösung färbt sich unter Ausscheidung von Aldehydharz. Es gelang nicht, Verbindungen des Hydrocyanaldins mit Säuren darzustellen; das Aequivalent desselben ist noch unbekannt. *A. S.*

Aldehydchlorid, Regnault's *Éther hydrochlorique monochloruré*, $C_4H_4Cl \,.\, Cl$, s. Aethylchlorür, Verwandlungen durch Chlor.

Aldehyde nennt man eine Classe organischer Verbindungen, als deren Prototyp der Aldehyd der Essigsäure angenommen werden kann. Sie bilden die Mittelglieder zwischen den Alkoholen und den dazu gehörigen Säuren. Sie entstehen aus den Alkoholen unter Verlust von 2 Aeq. Wasserstoff, und verwandeln sich durch Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff in Säuren:



$$\underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}} - 2H = \underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd}}$$

$$\underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd}} + 2O = \underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäure.}}$$

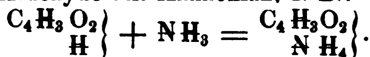
Man hat sie bisher gewöhnlich als die niedrigeren Oxydhydrate der (sauerstofffreien) Säureradicale betrachtet, z. B. $(C_4H_3)O + HO$, Aldehyd oder Acetyloxydhydrat, und nur einzelne (wie das Bittermandelöl) sah man als Wasserstoffverbindungen eines sauerstoffhaltigen Radicals an:



$$\underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Bittermandelöl}} = \underbrace{C_{14}H_5O_2}_{\text{Benzoyl}} + H.$$

Letztere Anschauung wurde von Gerhardt consequent auf alle Aldehyde ausgedehnt; derselbe leitet sie von dem Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ durch Vertretung von H durch ein sauerstoffhaltiges Säureradical ab. Wir werden diese Ansicht, welche sich durch Einfachheit und Uebereinstimmung mit den Thatsachen empfiehlt, im Folgenden zu Grunde legen.

Die Aldehyde enthalten also 1 Aeq. Säureradical und 1 Aeq. Wasserstoff; letzterer kann durch Metalle und Ammonium, oder durch Alkoholradicale vertreten werden. Die Metallverbindungen der Aldehyde sind noch sehr wenig bekannt; man erhält sie durch Behandeln der Aldehyde mit Alkalimetallen unter Entwickelung von Wasserstoff. Die Verbindung mit Ammonium erhält man durch directe Verbindung der Aldehyde mit Ammoniak, z. B.:



$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\} + NH_3 = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\NH_4\end{matrix}\right\}.$$

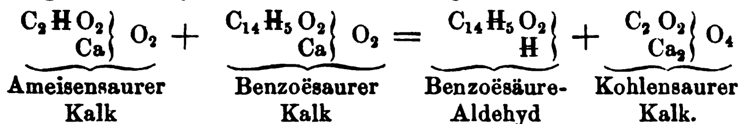
Diese Verbindungen der Aldehyde mit Ammoniak sind von besonderer Wichtigkeit, da man sie häufig zur Abscheidung der Aldehyde aus Gemengen anwendet. Sie sind krystallinisch, theils in Aether, theils in Wasser schwer löslich oder ganz unlöslich. Durch verdünnte Säuren werden sie zersetzt, indem ein Ammoniaksalz entsteht und der Aldehyd frei wird.

Als Verbindungen der Aldehyde mit den Aetherradicalen sind die Acetone (Ketone) (vgl. d. Art. Acetone) zu betrachten.

Die Aldehyde vereinigen sich ferner mit den zweifach-schweflig-

sauren Alkalien zu krystallinischen, in Wasser und Alkohol meist löslichen Verbindungen, welche aber in gesättigten Lösungen der schwefligsauren Alkalien unlöslich sind. Schüttelt man daher aldehydhaltige Flüssigkeiten mit concentrirten Lösungen zweifach-schwefligsaurer Alkalien, so scheiden sich diese Verbindungen in Krystallen ab. Besonders unlöslich sind die Verbindungen mit zweifach-schwefligsaurem Kali oder Natron, während die Ammoniakverbindung in der Regel leichter löslich ist. Sowohl durch stärkere Säuren, als auch durch Neutralisation mit kohlensauren Alkalien wird der Aldehyd aus diesen Verbindungen frei gemacht und kann durch Destillation für sich gewonnen werden.

Die Aldehyde entstehen auf sehr verschiedenen Wegen. Aus den Alkoholen erhält man sie durch Oxydation, und zwar entweder mittelst des Sauerstoffs der Luft (bei Gegenwart von Platinschwarz oder Fermenten) oder durch Einwirkung von Oxydationsmitteln, wie z. B. Braunstein und Schwefelsäure, Chromsäure, Salpetersäure u. a. Eine allgemeine Methode zur Darstellung der Aldehyde, ist ferner die trockene Destillation eines Gemenges von ameisensaurem Kalk mit dem Kalksalz anderer Säuren, z. B. benzoësaurem, zimmtsaurem Kalk. Diese Bildung der Aldehyde lässt sich durch folgendes Schema ausdrücken:


$$\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\Ca\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\Ca\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2O_2\\Ca_2\end{matrix}\right\}O_4$$

Mehrere Aldehyde entstehen bei der trockenen Destillation organischer Säuren; Milchsäure liefert dabei Essigsäure-Aldehyd, Ricinölsäure den Oenanthyl-Aldehyd. Viele Aldehyde (wie Bittermandelöl, Essigsäure-Aldehyd, Propionsäure-Aldehyd, Buttersäure-Aldehyd u. a.) werden durch Oxydation der eiweissartigen Stoffe und des Leims mit Braunstein und Schwefelsäure erhalten. Eigenthümlich ist die Bildung des Capryl-Aldehyds durch Erhitzen von Ricinölsäure mit überschüssigem Kalihydrat, wobei, nach Bouis, eine neue Säure $C_{20}H_{18}O_4$ nebenbei entsteht (vielleicht auch Brenzölsäure $C_{20}H_{18}O_8$):

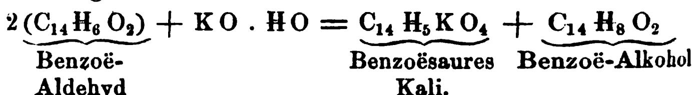

$$C_{36}H_{34}O_6 = C_{16}H_{16}O_2 + C_{20}H_{18}O_4.$$

Eine grosse Anzahl von Aldehyden entsteht in dem Organismus der Pflanzen, oder man erhält sie wenigstens daraus durch Destillation der Pflanzen mit Wasser, wobei sie als flüchtige Oele mit den Wasserdämpfen übergehen. Hierher gehört der Benzoësäure-Aldehyd im Bittermandelöl, der Zimmtsäure-Aldehyd im Zimmtöl, Caprin-Aldehyd im Rautenöl, Cumin-Aldehyd im Römisch-Kümmelöl, Angelika-Aldehyd (?) im Römisch-Camillenöl, Salicyl-Aldehyd im Spiräaöl. Nur die Bildung des Bittermandelöls lässt sich noch einen Schritt weiter zurück verfolgen; man weiss durch Liebig und Wöhler's Untersuchung, dass dasselbe durch einen Gährungsprocess aus dem Amygdalin der bitteren Mandeln entsteht, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass die übrigen Aldehyde in den Pflanzen gleichfalls einem ähnlichen Process ihre Entstehung verdanken; dass das Spiräaöl durch einen Gährungsprocess aus Salicin entsteht, ist nach Buchner's Untersuchung sehr wahrscheinlich.

Die Aldehyde sind sehr geneigt zu isomeren Umwandlungen; von dem Essigsäure-Aldehyd kennt man wenigstens vier verschiedene isomere Modificationen (S. 415), der Benzoë-Aldehyd verwandelt sich leicht in das isomere Benzoïn, welches das doppelte Aequivalent wie jener besitzt.

Durch Oxydationsmittel, häufig schon durch den Sauerstoff der Luft, gehen sie unter Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff in Säuren über. Die Oxyde der edlen Metalle werden daher durch Aldehyde reducirt. Besonders charakteristisch ist die Reduction des Silberoxyds, insofern hierbei das Silber als ein spiegelnder Ueberzug auf der Wand des Gefässes sich abscheidet. Um diese Reaction der Aldehyde hervorzubringen, versetzt man die wässerige oder alkoholische Lösung derselben mit salpetersaurem Silberoxyd, fügt einen Tropfen Ammoniak zu und erwärmt ganz langsam über der Lampe.

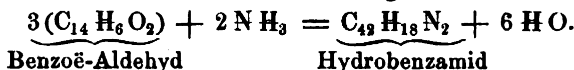
Viele Aldehyde werden durch Kalihydrat auf eine merkwürdige Weise zerlegt; sie verwandeln sich nämlich in das Kalisalz einer Säure und den zugehörigen Alkohol; Bittermandelöl z. B. giebt mit alkoholischer Kalilauge benzoësaures Kali und Benzoë-Alkohol:



$$\underbrace{2\,(C_{14}H_6O_2)}_{\text{Benzoë-Aldehyd}} + KO\,.\,HO = \underbrace{C_{14}H_5KO_4}_{\text{Benzoësaures Kali.}} + \underbrace{C_{14}H_8O_2}_{\text{Benzoë-Alkohol}}$$

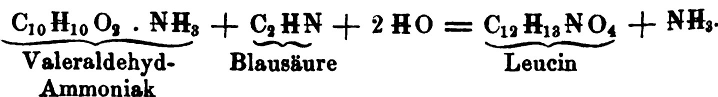
Es ist noch ungewiss, ob die Aldehyde der fetten Säuren sich in gleicher Weise verhalten; der Aldehyd der Essigsäure zeigt dieses Verhalten nicht; statt des Alkohols erhält man eine harzartige Masse.

Nicht alle Aldehyde vereinigen sich mit 1 Aeq. Ammoniak wie die Aldehyde der fetten Säuren; andere werden durch Ammoniak unter Abscheidung von 6 Aeq. Wasser in Hydramide (vergl. Art. Amide) verwandelt. Das Bittermandelöl giebt z. B.:



$$\underbrace{3\,(C_{14}H_6O_2)}_{\text{Benzoë-Aldehyd}} + 2\,NH_3 = \underbrace{C_{42}H_{18}N_2}_{\text{Hydrobenzamid}} + 6\,HO.$$

Die Verbindungen der Aldehyde mit Ammoniak geben zum Theil, wenn sie, mit Blausäure und Salzsäure vermischt, erhitzt werden, eigenthümliche Basen, indem sie 1 Aeq. Blausäure und 2 Aeq. Wasser aufnehmen und 1 Aeq. Ammoniak abscheiden. Der Valeraldehyd liefert hierbei z. B. Leucin:



$$\underbrace{C_{10}H_{10}O_2\,.\,NH_3}_{\text{Valeraldehyd-Ammoniak}} + \underbrace{C_2HN}_{\text{Blausäure}} + 2\,HO = \underbrace{C_{12}H_{13}NO_4}_{\text{Leucin}} + NH_3.$$

Was die übrigen Verwandlungen der Aldehyde betrifft, so lässt sich wenig Allgemeines angeben, da hauptsächlich nur der Aldehyd der Essigsäure vollständiger untersucht wurde, dessen Verwandlungen in dem Art. Aldehyd ausführlich beschrieben sind.

Bei der trockenen Destillation der Kalksalze organischer, einbasischer Säuren erhält man neben den Acetonen Verbindungen, welche den Aldehyden isomer, aber doch wesentlich davon verschieden sind. Der buttersaure Kalk giebt beim Erhitzen neben Butyron eine Flüssigkeit, welche Chancel Butyral nannte. Sie hat die Zusammensetzung $C_8H_8O_2$, und ist daher dem Aldehyd der Buttersäure isomer, von dem sie ausser anderen Eigenschaften dadurch verschieden ist, dass sie

sich nicht mit Ammoniak verbindet. Vielleicht sind diese Verbindungen den Aldehyden polymer.

Wir geben in dem Folgenden ein Verzeichniss der bis jetzt bekannten Aldehyde:

Essigsäure-Aldehyd (Acetyl-Aldehyd) . .	$C_4 H_4 O_2$
Propionsäure-Aldehyd (Propional) . . .	$C_6 H_6 O_2$
Buttersäure-Aldehyd (Butyral)	$C_8 H_8 O_2$
Valeriansäure-Aldehyd (Valeral)	$C_{10} H_{10} O_2$
Oenanthylsäure-Aldehyd (Oenanthal) . .	$C_{14} H_{14} O_2$
Caprylsäure-Aldehyd (Carprylal) . . .	$C_{16} H_{16} O_2$
Caprinsäure-Aldehyd (Rautenöl)	$C_{20} H_{20} O_2$
Margarinsäure-Aldehyd (Cetin-Aldehyd) .	$C_{32} H_{32} O_2$
Benzoësäure-Aldehyd (Bittermandelöl) .	$C_{14} H_6 O_2$
Cuminsäure-Aldehyd (Cuminol)	$C_{20} H_{12} O_2$
Zimmtsäure-Aldehyd (Zimmtöl)	$C_{18} H_8 O_2$
Acrylsäure-Aldehyd (Acrolein)	$C_6 H_4 O_2$
Salicylsäure-Aldehyd (salicylige Säure) .	$C_{14} H_6 O_4$
Anisylsäure-Aldehyd (anisylige Säure) .	$C_{16} H_8 O_4$

A. S.

Aldehyden, syn. für Vinyl oder Acetyl.

Aldehydenwasserstoff, syn. Vinylwasserstoff oder ölbildendes Gas.

Aldehydharz[1]. So nannte Liebig den beim Kochen des Aldehyds mit Kali entstehenden Körper, der sich auch in den Auflösungen der Alkalien in Alkohol und in Acetal bei längerem Stehen bildet. Aus der alkalischen Aldehydlösung scheidet sich derselbe nach dem Kochen oft erst auf Zusatz von Wasser oder verdünnten Säuren ab. Das Aldehydharz ist rothbraun, in lange Fäden ziehbar, backt beim Kochen zusammen und wird beinahe schwarz; erkaltet wird es hart und giebt ein hellbraunes Pulver. Aus seiner alkoholischen Lösung durch Wasser niedergeschlagen, löst es sich beim Auswaschen mit dunkelbrauner Farbe auf: aus der Lösung in Kali mit verdünnter Schwefelsäure niedergeschlagen, ist es ganz unlöslich in Wasser und nur theilweise in Alkohol und Aether löslich. Das mit Schwefelsäure niedergeschlagene Harz gab nach dem Auflösen in Weingeist, Eindampfen im Wasserbad unter Zusatz von Wasser und Trocknen bei 100° C., wobei es sich oft von selbst entzündet, 72,3 Proc. Kohlenstoff, 7,8 Proc. Wasserstoff und 19,9 Proc. Sauerstoff. Weidenbusch beobachtete, dass sich neben Aldehydharz ein stechend riechender flüchtiger Körper bildet; derselbe verwandelt sich an der Luft rasch und geht in ein goldgelbes dickflüssiges Oel von zimmtartigem Geruch, zuletzt in ein Harz über. Er erhielt das Aldehydharz als ein feurig orangegelbes Pulver, das in Alkohol und Aether und auch ein wenig in Wasser, kaum in Alkalien löslich war. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich theilweise auf und wird durch Wasser wieder aus der Lösung gefällt. Die Analysen ergaben 76,40 Proc. Kohlenstoff, 7,97 Proc. Wasserstoff und 15,63 Proc. Sauerstoff. *A. S.*

---

[1] Literatur: Liebig, Annal. d. Pharm. Bd. XIV, S. 158, auch Pogg. Annal. [2.] Bd. IV, S. 299. — Weidenbusch, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI, S. 152; im Ausz. Pharm. Cent. 1848. S. 1852. Jahrb. f. prakt. Chem. Bd. XLVI, S. 252.

Aldehydhydrür, Aldehydwasserstoff, ist nach Malaguti der Aldehyd.

Aldehydrür oder **Aldehydhydrür.** Laurent gab an, aus Aceton durch Einwirkung von Salpetersäure eine ölige Flüssigkeit von der Zusammensetzung C_4H_4O erhalten zu haben, welche, wenn man das Aldehyd als das Hydrat von C_4H_3O ansieht, die Wasserstoffverbindung dieses Oxyds ist, $= C_4H_3O.H$. Der Körper ist nicht weiter untersucht. *Fe.*

Aldehydsäure, essigte Säure, acetylige Säure, Lampensäure, Aethersäure. Hypothetische Formel: $C_4H_4O_3 = C_4H_3O_2 + HO$.

H. Davy hatte bei seinen Versuchen mit der Lampe ohne Flamme eine saure Flüssigkeit erhalten, welche von Faraday und namentlich später von Daniell näher untersucht wurde. Man nannte sie Lampensäure. Eine ähnliche Säure erhielt Liebig bei der Oxydation des Aldehyds mit Silberoxyd.

Wenn man Aether sehr häufigen Destillationen unterwirft, so dass seine Dämpfe bei erhöhter Temperatur mit Sauerstoff in Berührung kommen, oder wenn man seine Dämpfe mit Luft durch eine erhitzte Glasröhre gehen oder ihn tropfenweis auf einen über 120° C. heissen festen Körper fallen lässt, so bemerkt man einen reizenden unangenehmen Geruch, welcher von Aldehydsäure herrührt. In grosser Menge erhält man diese Säure, wenn man unter eine grosse Glasglocke, von welcher die Luft nicht ganz abgeschlossen ist, eine Schale mit Aether stellt und über derselben 3 bis 4 spiralförmig gewundene feine Platindrähte aufhängt. Wenn diese Drähte in glühendem Zustande unter die Glocke gebracht werden, so glühen sie fort, so lange noch unverzehrter Aether vorhanden ist. Bei dieser Verbrennung ohne Flamme soll nun hauptsächlich Wasser und Aldehydsäure gebildet werden. Beide verdichten sich an den Wänden der Glocke und fliessen in das untergestellte Gefäss zurück. Alkohol liefert unter diesen Umständen diese Säure ebenfalls, obwohl in geringerer Menge. Man erhält dieselbe auch, nach Liebig, beim Erwärmen von Silberoxyd mit einer wässerigen Lösung von Aldehyd, wobei ein Theil des Silberoxyds reducirt wird, während ein anderer Theil desselben in Verbindung mit der acetyligen Säure in Lösung bleibt; durch Fällen des Silbers mit Schwefelwasserstoff erhält man die Lösung der acetyligen Säure, welche Lackmus röthet, und sich äusserst leicht zersetzt, so dass man sie nicht in concentrirtem Zustande erhalten kann. Mit der Lampe ohne Flamme erhält man die Säure als eine klare farblose, sauer schmeckende Flüssigkeit, deren Dämpfe stechend riechen, die Augen zu Thränen reizen und beim Einathmen sehr beschwerlich fallen. Auch die Salze, welche man durch Auflösen der verschiedenen Oxyde in der freien Säure erhalten kann, zersetzen sich beim Abdampfen, selbst im Vacuum, wobei sich Essigsäure und eine harzartige Masse bildet. Versetzt man das Silbersalz mit Barytwasser und kocht das ausgeschiedene Silberoxyd mit der Flüssigkeit, so wird das letztere zu Silber reducirt, und in der Lösung ist essigsaurer Baryt enthalten. Es ist zweifelhaft, ob eine acetylige Säure wirklich existirt, da diese Reactionen auch durch blosse Mischung von essigsaurem Silberoxyd mit Aldehyd-Silberoxyd hervorgebracht sein können (Gerhardt). *(J. L.) A. S.*

Aldid nennt Mohr ein hypothetisches Radical von der Zusammensetzung $C_4 H_5 O_2$, welches er in den Aetherarten und Aethersäuren annimmt. Die Constitution der Aetherschwefelsäure lässt sich, nach Mohr, ausdrücken durch die Formel $HO . C_4 H_5 O_2 . S_2 O_5$; sie wäre also Aldidunterschwefelsäure. Beim Erhitzen findet dann eine Oxydation der Unterschwefelsäure durch den Sauerstoff des Aldids statt, und so bilden sich Aether und Schwefelsäure. Auch in den neutralen Aetherarten einbasischer Säuren nimmt Mohr Aldid und einen zweiten Körper an, der durch Verlust von 1 Aeq. Sauerstoff aus der hypothetisch wasserfreien Säure entstand; essigsaures Aethyloxyd ($C_4 H_5 O . C_4 H_3 O_3$) ist, nach Mohr, $C_4 H_5 O_2 . C_4 H_3 O_2$ u. s. w. Mohr führt für diese Annahme den Umstand an, dass die Säuren in den Verbindungen mit Aethyloxyd nicht ihre gewöhnlichen Reactionen zeigen. *A. S.*

Aldide nennt L. Gmelin, um sie von dem Acetylaldehyd zu unterscheiden, die Aldehyde, zu denen er dann ausser den eigentlichen Aldehyden auch manche wasserfreie Säuren, und andere Verbindungen rechnet (s. L. Gmelin, Handbuch der org. Chemie 4. Aufl. Bd. I, S. 160). *Fe.*

Alembicus ist der lateinische Name für den Helm einer Destillirblase; danach ist das französische Wort *Alembic* oder *Alambic* gebildet, womit man einen gläsernen Destillationsapparat bezeichnet, aus Kolben und Helm bestehend, und zwar ist gewöhnlich der ganze Apparat in einem Stück geblasen, und dann der Helm mit Tubulus versehen, zum Einschütten der zu destillirenden Substanz. Ein solcher Apparat ward z. B. zur Darstellung von Blausäure gebraucht, kommt jetzt aber wohl nur äusserst selten in Anwendung. *(P.) Fe.*

Alembrothsalz; Salz der Weisheit oder Wissenschaft nannten die Alchemisten das ihnen schon seit Paracelsus oder vielleicht noch früher bekannte Ammonium-Quecksilberchlorid, dessen Bildung die leichte Auflöslichkeit des Quecksilberchlorids in Wasser bei Gegenwart von Chlorammonium bedingt (s. Quecksilberchlorid-Ammoniumchlorid). *Fe.*

Alexandrit s. Chrysoberyll.

Alexipharmaca hat man die Mittel genannt, welche die Einwirkung der Ansteckungsstoffe, wie der Gifte aufheben sollen.

Alfenide. Eine Legirung von Kupfer 59, mit Zink 30 und Nickel 10 (Bolley).

Algarothpulver, Antimonoxychlorid, basisches Antimonchlorid. Die beim Fällen von Antimonchlorid mit Wasser sich abscheidende basische Verbindung war schon früher den Alchemisten bekannt, und von Paracelsus als ein Quecksilberpräparat, als *Mercurius vitae* bezeichnet. Ein Arzt zu Verona, Algarotus, brachte das Präparat gegen Ende des 16. Jahrhunderts vielfach in Anwendung, und nach ihm ward es *Pulvis Algaroti* genannt; er selbst nannte es *Pulvis angelicus;* Andere nannten es wieder anders, denn fast jeder bedeutende Chemiker des 17. Jahrhunderts hatte für dieses beliebte Präparat einen besonderen Namen (s. Antimonchlorid). *Fe.*

Algerit hat Hunt ein zu Franklin in New-Yersey vorkommendes wasserhaltiges Silicat genannt, dessen Zusammensetzung folgendermaassen angegeben wird:

	Hunt.	Crossley.
Kieselerde . .	52,16	52,00
Thonerde . . .	26,08	25,42
Eisenoxyd. . .	1,94	1,54
Magnesia . . .	1,21	5,39
Kali	10,69	10,88
Wasser	7,92	5,27
	100,00	100,00

Diese Analysen entsprechen folgenden Sauerstoff-Verhältnissen:

SiO_3	Al_2O_3	RO	HO
27,08 :	12,78 :	2,30 :	7,04
27,02 :	12,33 :	3,91 :	4,69

Da das Wasser allem Anscheine nach hier einen Theil der Magnesia polymer-isomorph vertritt, so können diese Verhältnisse in solchem Sinne verändert werden zu:

SiO_3	Al_2O_3	(RO)
27,08 :	12,78 :	4,65
27,02 :	12,33 :	5,47

Die Abweichungen zwischen den beiden Werthen von (RO) sind zu gross, als dass sich ein zuverlässiger Schluss auf die chemische Constitution dieses Minerals machen liesse, über dessen morphologische Verhältnisse ebenfalls noch Zweifel herrschen. Die Krystallform des Algerit wird nämlich einerseits als monoklinoëdrisches Prisma von 94°, andererseits als rechtwinkliges Prisma angegeben. Den Algerit, wie Dana thut, als Pseudomorphose nach Skapolith zu betrachten, ist eine einstweilen durch nichts verbürgte Annahme. *Th. S.*

Alismin [1]) ist der Name eines scharf bitteren Extracts, welches Jach aus der Wurzel des Froschlöffels oder Wasserwegerichs, *Alisma Plantago*, darstellte. Es ist wahrscheinlich ein gemengter Körper. *Wp.*

Alixiakampher. Unter diesem Namen hat Nees von Esenbeck d. J. die zuweilen auf der inneren Seite der Rinde von *Alixia aromatica* vorkommenden Krystalle als einen eigenthümlichen Stoff in die Chemie eingeführt. Diese Krystalle sind weiss, haarförmig, von schwach aromatischem Geschmack und angenehmem Alixiageruch. Sie sublimiren, bis 70° oder 80° C. erwärmt, ohne Schmelzung und unzersetzt, werden erst in höherer Temperatur flüssig und in eine braune Substanz umgewandelt. Sie lösen sich in kaltem Wasser nicht, wohl aber in warmem; die Lösung reagirt nicht auf Lackmus, neutralisirt auch nicht Alkalien, und setzt, bei 40° bis 50° C. abgedunstet, die Krystalle wieder unverändert ab; ebenso verhält sich das angenehm riechende Destillat dieser Lösung. Weingeist von 80 Procent, Aether, Terpentinöl, Essigsäure, ätzendes und kohlensaures Kali, sowie Aetzammoniakflüssigkeit lösen diesen Kampher leicht; von Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht wird er aber nicht gelöst, sondern bloss gelb gefärbt. *(J. L.) Fe.*

[1]) Repert. f. Pharm. T. IV, p. 174 u. T. VI, p. 246.

Alizarin[1]). Lizarinsäure (Debus), Krapproth (Runge); im unreinen Zustande *matière colorante rouge* von Persoz und Gaultier de Claubry. Entdeckt von Robiquet und Colin.

Formel: $C_{20}H_6O_6$ (bei 100° C. getrocknet oder sublimirt) $C_{20}H_6O_6 + 4HO$ (aus Alkohol krystallisirt).

Das Alizarin wird aus Krapp dargestellt, findet sich aber in der frischen Krappwurzel nicht fertig gebildet, sondern entsteht erst aus einem Glucosid durch Gährung, oder durch Behandlung mit Säuren oder Alkalien. Das Glucosid wurde in mehr oder weniger reinem Zustande von Schunck unter dem Namen Rubian und von Rochleder unter dem Namen Ruberythrinsäure (s. erste Aufl. Bd. VI.) dargestellt und beschrieben. Durch ein im Krapp vorhandenes Ferment verwandelt sich das Glucosid im feuchten Zustande bei mittlerer Temperatur in Alizarin und gährungsfähigen Zucker (Glucose?), wobei durch secundäre Zersetzungen noch mehrere andere Stoffe nebenbei zu entstehen scheinen, welche aber noch nicht hinlänglich genau untersucht sind. Dieselbe Zersetzung tritt auch beim Erwärmen des Glucosids mit Säuren ein, und vermuthlich haben Alkalien eine gleiche Wirkung. Die Formel der Ruberythrinsäure (oder des Rubians) ist nicht mit Sicherheit bekannt; mit Rochleder's Analyse stimmt die Formel $C_{32}H_{18}O_{18}$, wonach die Entstehung des Alizarins durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:



$$\underbrace{C_{32}H_{18}O_{18}}_{\text{Ruberythrinsäure}} = \underbrace{C_{20}H_6O_6}_{\text{Alizarin}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Glucose.}}$$

Zur Darstellung des Alizarins aus Krapp sind viele Vorschriften gegeben werden, wovon wir folgende anführen.

Robiquet und Colin stellten dasselbe aus Elsasser Krapp dar; sie vertheilten 1 Kilogr. desselben in 3 Kilogr. reinem Wasser von 15° bis 20° C. und trennten nach 10 Minuten die Flüssigkeit durch ein Tuch von dem Rückstande. An einem kühlen Orte gesteht erstere nach kürzerer oder längerer Zeit zu einer gallertartigen Masse, ähnlich dem Blutkuchen (bei anderen Krappsorten gesteht der wässerige Auszug nicht). Man schüttelt die Masse, um sie zu vertheilen, bringt sie auf feine Leinwand, worauf der Farbstoff zurückgehalten wird, während eine farblose Flüssigkeit abläuft. Das Gestehen der Flüssigkeit erklärt sich durch die in Folge einer Gährung stattfindende Ausscheidung von Alizarin aus dem Glucosid, wobei gleichzeitig eine Abscheidung von Pectin erfolgt. Das Coagulum wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, gepresst und wiederholt mit kochendem absoluten Alkohol behandelt. Die stark gefärbte Lösung wird in einer Retorte kochend auf $^4/_5$ eingeengt, hierauf mit etwas Schwefelsäure versetzt und in mehrere Liter Wasser gegossen. Es entsteht ein reichlicher gelber Niederschlag, den man auf dem Filter sammelt, mit Wasser abwäscht und nach dem Trocknen

[1]) Literatur: Robiquet und Colin, Annal. de chim. et phys. [2.] T. XXXIV, p. 225. — Gaultier de Claubry u. Persoz, ebendas. T. XLVIII, p. 69. — Runge, Journ. f. prakt. Chem. Bd. V, S. 362. — Schunck, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI, S. 174 u. Bd. LXXXI, S. 336. — Debus, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI, S. 356. — Wolff u. Strecker, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXV, S. 1. — Rochleder, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 321 u. Bd. LXXXII, S. 205. — Plessy u. Schützenberger, L'Institut 1856, p. 282.

in einer Glasröhre bei möglichst gelinder Wärme sublimirt. An den kälteren Theilen der Röhre setzen sich lange und glänzende Nadeln ab, an Farbe dem natürlichen chromsauren Bleioxyd gleichend. Statt den letzten Niederschlag der Sublimation zu unterwerfen, kann man ihn auch mit kochendem Aether behandeln, woraus beim Erkalten das Alizarin anfangs meist in rothen glänzenden Nadeln (wasserfrei), später in dem Musivgold ähnlichen Blättchen (wasserhaltig) krystallisirt.

Nach einer späteren Vorschrift von Robiquet behandelt man Garancin (mit Schwefelsäure gelinde erhitzten und mit Wasser gewaschenen Krapp) mit absolutem Alkohol, und verfährt mit dem Auszuge weiter wie oben; oder man erhitzt Garancin direct in einem Sublimationsapparat, wobei man unmittelbar Krystalle von wasserfreiem Alizarin erhält.

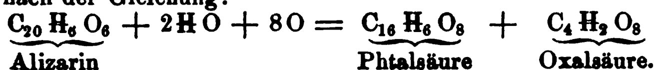
Schunck giebt zur Darstellung des Alizarins folgende Vorschrift. Gemahlener Krapp wird durch mehrstündiges Kochen mit viel Wasser ausgezogen; die dunkelbraune Flüssigkeit seiht man durch ein Tuch und versetzt sie mit etwas Salzsäure oder Schwefelsäure, wodurch ein dunkelbrauner Niederschlag entsteht und die Lösung von Farbstoff befreit wird. Nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser kocht man den Niederschlag mit Alkohol aus, so lange derselbe sich noch färbt, und schlägt das gelöste Alizarin durch Kochen mit frisch gefälltem Thonerdehydrat nieder; die Thonerde färbt sich roth, nimmt aber noch andere Stoffe ausser Alizarin auf, so dass die alkoholische Lösung beinahe völlig entfärbt wird. Die gefärbte Thonerde wird abfiltrirt, mit etwas Alkohol gewaschen und hierauf mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali gekocht. Die Verbindung des Alizarins mit Thonerde wird hierdurch nicht verändert, während die übrigen von der Thonerde niedergeschlagenen Stoffe, wie Rubianin, Harze u. s. w., aufgelöst werden. Die Behandlung mit kohlensaurem Kali wird so lange wiederholt, als die Lösung noch roth gefärbt abläuft. Die Alizarin-Thonerde wird hierauf mit Wasser gewaschen und durch kochende Salzsäure zersetzt, wobei das Alizarin als hellrothes, etwas krystallinisches Pulver sich ausscheidet. Man wäscht es mit kaltem Wasser und krystallisirt es aus kochendem Alkohol um.

Nach Debus kocht man den Krapp 3- bis 4mal mit der 15- bis 20-fachen Wassermenge aus, versetzt die durch Flanell filtrirte Lösung mit Bleioxydhydrat, welches sämmtlichen Farbstoff der Lösung entzieht, wenn man es längere Zeit bei Kochhitze digerirt. Der Bleiniederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und das Gemenge von schwefelsaurem Bleioxyd und Farbstoff erst mit Wasser ausgewaschen und hierauf mit Alkohol ausgekocht. Die roth gefärbte alkoholische Lösung wird hierauf mit Zinkoxyd so lange geschüttelt, als dieses sich noch roth färbt, und zuletzt einige Zeit damit gekocht. Durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt man die Zinkverbindung, löst die abgeschiedenen Farbstoffe in Aether auf, und fällt sie abermals durch Schütteln mit Zinkoxyd aus.

Das Zinkoxyd enthält nun ausser Alizarin nur noch Purpurin in Verbindung, welche man durch Alaunlösung trennt. Nachdem durch Schwefelsäure die Farbstoffe vom Zinkoxyd befreit sind, kocht man sie mit reiner Alaunlösung, worin beide Stoffe sich lösen: beim Erkalten krystallisirt das Alizarin aus, während das Purpurin gelöst bleibt. Das abgeschiedene Alizarin wird durch Auskochen mit Salzsäure von Thonerde befreit und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.

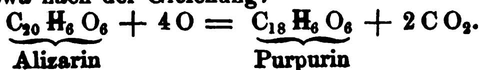
Nach **Wolff** und **Strecker** kocht man den durch Schwefelsäure aus der Krappabkochung gefällten braunen Niederschlag mit einer concentrirten Lösung von Thonerdehydrat in Salzsäure, wobei die Farbstoffe sich lösen und dunkelbraun gefärbte Substanzen zurückbleiben. Durch verdünnte Salzsäure scheidet man aus dieser Lösung die Farbstoffe ab, welche man mit Thonerdehydrat verbindet und weiter, nach **Schunck's** Vorschrift, mit kohlensaurem Kali behandelt.

Das Alizarin krystallisirt aus verdünnteren alkoholischen Lösungen in dem Musivgold ähnlichen Schüppchen, welche 4 Aeq. Wasser enthalten, das sie bei 100° C. verlieren, wobei ihre Farbe röthlich wird. Aus concentrirten warmen Lösungen scheidet sich oft wasserfreies Alizarin in rothen Nadeln ab. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt das Alizarin unzersetzt in morgenrothen Nadeln; doch ist es schwierig, zu verhindern, dass nicht ein Theil sich zersetzt und ein kohliger Rückstand hinterbleibt. Von kaltem Wasser wird es schwierig benetzt; kochendes Wasser löst eine kleine Menge unter gelber Färbung auf; beim Erkalten krystallisirt das gelöste Alizarin fast vollständig aus. Nach **Plessy** und **Schützenberger** lösen 100 Thle. Wasser bei 100° C. 0,034 Thle.; bei 150° C. 0,035 Thle.; bei 200° C. 0,82 Thle.; bei 225° C. 1,70 Thle.; bei 250° C. 3,16 Thle. Alizarin. Die geringste Spur von Kalk oder Alkalien bewirkt, dass die Lösung rothgefärbt erscheint. In Alkohol löst sich das Alizarin leicht mit gelber Farbe, ebenso in Aether. In Kali- oder Natronlauge löst sich das Alizarin mit purpurrother Farbe; auf der Oberfläche ist die Lösung tief blau gefärbt (durch Fluorescenz?). Bei grosser Verdünnung nimmt die Lösung eine gleichförmig violette Farbe an. In Ammoniak oder kohlensauren Alkalien löst es sich dagegen mit einer der Orseille ähnlichen Farbe auf, die auf der Oberfläche nicht blau erscheint. In sehr concentrirten Lösungen von Kalihydrat ist das Alizarin unlöslich; auch in concentrirten Salzlösungen sind die Verbindungen des Alizarins mit Alkalien unlöslich. Die ammoniakalische Lösung des Alizarins giebt mit Chlorbarium einen rein blauen, flockigen Niederschlag; essigsaures Bleioxyd fällt purpurrothe Flocken. Concentrirte Schwefelsäure löst Alizarin mit rother Farbe auf; durch Zusatz von Wasser wird das Alizarin unverändert abgeschieden. Kochende Alaunlösung nimmt Alizarin mit gelber Farbe auf, beim Erkalten scheidet es sich fast vollständig wieder ab. Das Alizarin ertheilt gebeiztem Zeuge dieselben Farben wie der Krapp für sich; mit Alaunbeize erhält man rothe, mit Eisenbeizen violette Farben. Das Alizarin wird beim Kochen mit Salpetersäure in Phtalsäure übergeführt, wobei wahrscheinlich nebenbei Oxalsäure entsteht nach der Gleichung:



$$\underbrace{C_{20}H_6O_6}_{\text{Alizarin}} + 2HO + 8O = \underbrace{C_{16}H_6O_8}_{\text{Phtalsäure}} + \underbrace{C_4H_2O_8}_{\text{Oxalsäure.}}$$

Durch Einleiten von Chlor in Wasser, worin Alizarin vertheilt ist, verändert sich dasselbe scheinbar nicht, doch löst es sich, nach Entfernung des überschüssigen Chlors in Kali mit hochrother Farbe, ähnlich der des Purpurins. Beim längeren Stehen des Alizarins mit Fermenten in lose verschlossenen Gefässen scheint es sich in Purpurin zu verwandeln, etwa nach der Gleichung:

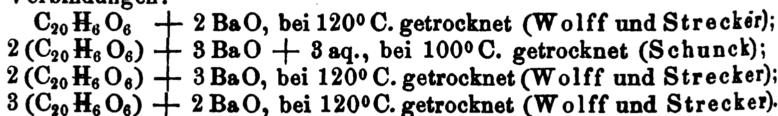


$$\underbrace{C_{20}H_6O_6}_{\text{Alizarin}} + 4O = \underbrace{C_{18}H_6O_6}_{\text{Purpurin}} + 2CO_2.$$

Zu dem Alizarin in naher Beziehung steht der Zusammensetzung nach die Chlornaphtalinsäure, $C_{20}H_5ClO_6$; dieselbe ist einfach-gechlortes Alizarin, doch hat man bis jetzt weder das Alizarin in diese Säure, noch umgekehrt die Chlornaphtalinsäure in Alizarin zu verwandeln gelernt.

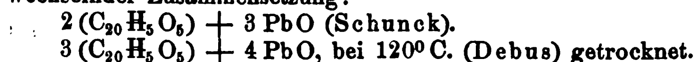
Verbindungen des Alizarins. Das Alizarin ist eine schwache Säure, die mit Metalloxyden in verschiedenen Verhältnissen sich verbindet. Löst man Alizarin in kohlensaurem Natron und setzt eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Natron zu, so schlägt sich ein rothes Salz nieder, welches durch Auflösen in absolutem Alkohol von kohlensaurem Natron befreit und durch Zusatz von Aether in purpurnen Flocken ausgefällt wird. In Wasser löst es sich mit der Färbung der Orseille, durch Zusatz von Kali wird es blau gefärbt.

Alizarin-Baryt. Barytwasser fällt aus der alkoholischen Alizarinlösung blaue Flocken; auch durch Zusatz von Chlorbarium zu einer ammoniakalischen Alizarinlösung erhält man einen ähnlichen Niederschlag. Je nach den Umständen der Fällung erhält man folgende Verbindungen:



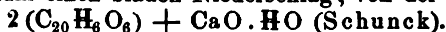
$C_{20}H_6O_6 + 2BaO$, bei 120° C. getrocknet (Wolff und Strecker);
$2(C_{20}H_6O_6) + 3BaO + 3aq.$, bei 100° C. getrocknet (Schunck);
$2(C_{20}H_6O_6) + 3BaO$, bei 120° C. getrocknet (Wolff und Strecker);
$3(C_{20}H_6O_6) + 2BaO$, bei 120° C. getrocknet (Wolff und Strecker).

Alizarin-Bleioxyd. Durch Vermischen von essigsaurem Bleioxyd mit Alizarinlösung als purpurrother Niederschlag erhalten, von wechselnder Zusammensetzung:



$2(C_{20}H_5O_5) + 3PbO$ (Schunck).
$3(C_{20}H_5O_5) + 4PbO$, bei 120° C. (Debus) getrocknet.

Alizarin-Kalk. Ammoniakalische Alizarinlösung giebt mit Chlorcalcium einen blauen Niederschlag, von der Zusammensetzung:



$2(C_{20}H_6O_6) + CaO.HO$ (Schunck).

Der rosenrothe Lack, den man durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung von Alizarin mit Alaun erhält, wird durch Kochen mit kohlensaurem Kalk nicht zerlegt. *A. S.*

Alizarinsäure, von Schunck durch Einwirkung von Salpetersäure auf Alizarin erhalten, ist, wie Wolff und Strecker zeigten, identisch mit Laurent's Phtalsäure, sowie die Pyro-Alizarinsäure identisch ist mit der wasserfreien Phtalsäure (s. erste Aufl. Bd. VI, S. 485 und 489).

Alkahest[1], *Menstruum universale*, nannten die Alchemisten ein hypothetisches Lösungsmittel, was alle Körper ohne Unterschied auflösen sollte. Helmont nannte das durch Verpuffung von Salpeter mit Kohle erhaltene kohlensaure Kali Alkahest. *(J. L.) Fe.*

Alkalamide, Bezeichnung der basischen Amide, welche sich aus Ammoniaksalzen durch Abscheidung von Wasser bilden.

Alkalesciren s. **Alkalisiren.**

Alkalien. Die Araber nannten „Alkali“ das in der Asche von Strandgewächsen vorkommende kohlensaure Natron, das lange Zeit

---

[1]) Kopp, Geschichte d. Chem. Bd. II, S. 240.

mit dem bald auch in der Asche von Landpflanzen aufgefundenen Alkali, dem kohlensauren Kali, für identisch gehalten wurde, bis Duhamel 1736 und Marggraf 1758 die beiden Körper unterschieden und dem letzteren der Name des Pflanzenalkali, dem ersteren der des Mineralalkali beigelegt wurde. Nach Blak's Entdeckung der Causticirung der kohlensauren Alkalien (1756) unterschied man ferner mildes Alkali (d. i. kohlensaures) und ätzendes. Auch dem kohlensauren Ammoniak wurde der Name Alkali beigelegt, dieses jedoch bald von den beiden anderen als flüchtiges Alkali, gegenüber den fixen Alkalien, unterschieden. Die Bezeichnungen Pflanzenalkali und Mineralalkali konnten sich nach Klaproth's Entdeckung von Kali in vielen Mineralien nicht mehr halten, und die in Vorschlag gekommenen Namen: *alcali du nitre*, *alcali du tartre* oder *alcali déliquescant*, zerfliessliches Alkali für das Kali, wichen bald in Deutschland dem Namen Kali, in Frankreich dem Namen *potasse*, während die französische Sprache das, was wir jetzt Natron heissen, mit dem Namen *soude* belegte. Alkali ist geblieben als Name für die (mit dem Fortschreiten der Wissenschaft seither etwas erweiterte) ganze Gruppe der angeführten Körper.

In der Chemie der anorganischen Naturkörper heissen nun Alkalien im engeren Sinne oder reine Alkalien das Kaliumoxyd, Natriumoxyd, Ammoniumoxyd und Lithiumoxyd. Erdige Alkalien, oder häufiger noch alkalische Erden, nennt man die Oxyde des Barium, Strontium, Calcium. Das Oxyd des Magnesium wird von Einigen auch zu diesen gezählt, von Anderen aber in die Reihe der eigentlichen Erden gestellt.

Alkalien nannte man aber auch zuweilen eine Reihe von organischen, in Pflanzen gefundenen Verbindungen, weil ihnen gewisse Eigenschaften zukommen, die die Alkalien charakterisiren; diese vegetabilischen Alkalien tragen jedoch jetzt mehr den Namen Alkaloide oder organische Basen, und es ist in Betreff ihrer auf den Artikel Basen, organische, zu verweisen.

Der Charakter der Gruppe der anorganischen Alkalien liegt mehr in ihrem Verhalten gegen andere Körper, als in ihrer Constitution. Sie sind Metalloxyde, nur das bisher noch von allen Chemikern unter sie gestellte Ammoniumoxyd ist ein Körper von ganz anderer Zusammensetzung, der kein eigentliches Metall enthält, sonst aber grosse Aehnlichkeit mit den Alkalien hat (s. Ammonium und Ammoniumoxyd).

Die eigentlichen Alkalien sind als die stärksten Salzbasen anzusehen; denn sie scheiden die meisten anderen Metalloxyde aus ihren salzartigen Verbindungen aus.

Insbesondere sind die Alkalien charakterisirt:

1) durch ihre Löslichkeit in Wasser, die sie, obgleich in höherem Maasse als diese, nur mit den alkalischen Erden gemein haben, welche Eigenschaft aber allen anderen Metalloxyden abgeht;

2) durch die ätzenden, d. h. auf Pflanzen- und Thierstoffe zerstörend wirkenden Eigenschaften ihrer wässerigen Lösungen. Diese Eigenthümlichkeit kommt den eigentlichen Alkalien, namentlich den fixen, in höherem Grade zu als den gelösten erdigen Alkalien;

3) durch einen eigenthümlichen urinösen Geschmack, der vielleicht daher rührt, dass sie, auf die Zunge gebracht, Spuren von Ammoniak aus dem Speichel entwickeln;

4) durch die Löslichkeit und schwach ätzenden Eigenschaften ihrer

neutralen kohlensauren Salze, in welcher Eigenschaft die alkalischen Erden sich ganz entgegengesetzt verhalten;

5) durch die Löslichkeit ihrer schwefelsauren, borsauren und phosphorsauren Salze, die den entsprechenden Salzen der alkalischen Erden entweder nur in geringem Maasse zukommt oder abgeht;

6) durch die Einwirkung, die sie auf eine grosse Reihe von Pflanzenfarbstoffen zeigen; eine Einwirkung, die man deshalb auch die alkalische Reaction nennt.

Ihre Lösungen (wie auch die ihrer einfach kohlensauren Salze)
- bläuen das durch Säuren geröthete Pigment des Lackmus,
- bräunen die gelbe Curcumatinctur,
- grünen den Veilchensyrup, eine Tinctur von Dahlien- oder Ritterspornblättern, und
- verändern die durch Säuren gelbroth werdenden Aufgüsse des Roth- oder Brasilienholzes, sowie des Blau- oder Campecheholzes in Violet.

By.

Alkalien. Bestimmung und Trennung. Die Trennbarkeit der Alkalien von den übrigen Metalloxyden beruht auf deren Verhalten gegen mehrere allgemeine Scheidungsmittel, durch welche die nicht alkalischen Metalloxyde gefällt werden, während die Alkalien dadurch nicht in unlöslichen Zustand versetzt werden. Ueber diese Verhältnisse giebt der Artikel: Analyse, anorganische, die nöthige Auskunft, und hier werden nur die Methoden zur Trennung der einzelnen Alkalien von einander und zur Bestimmung ihrer Gewichtsmengen betrachtet.

Bestimmung des Kalium und Kali.

1) Als schwefelsaures Kali. Ist das Kali an Schwefelsäure gebunden oder befindet es sich als ein Salz in Lösung, das durch Schwefelsäure zerlegt und leicht in schwefelsaures Alkali umgewandelt wird, so wird in einer Platinschale (bei gleichzeitiger Gegenwart von Salzsäure und Salpetersäure in Porcellan) bis zur Trockne eingedampft und die trockene Masse unter Vermeidung von Verlust in eine kleine Platinschale oder einen Platintiegel gebracht und längere Zeit bei etwas über 100° C. erwärmt, damit nicht beim nachfolgenden Glühen durch die leicht eintretende Verknisterung des Salzes Verlust entstehe. Durch das blosse Glühen ist es schwer, das neutrale schwefelsaure Salz herzustellen, wenn Ueberschuss von Schwefelsäure in der Verbindung vorhanden war; dies gelingt jedoch leicht, wenn man ein Stückchen kohlensaures Ammoniak in den Tiegel wirft, den Deckel, die convexe Seite nach unten gekehrt, locker auflegt, erhitzt, und so oft das Nämliche wiederholt, bis kein Gewichtsverlust, das heisst kein weiteres Entweichen von Schwefelsäure mehr bemerkbar ist.

2) Als salpetersaures Kali kann diese Basis auch bestimmt werden, und dies geschieht, wenn entweder schon salpetersaures Salz (ohne Beimengung einer anderen Säure) vorhanden ist, oder zuweilen auch, wenn man die im Falle 1) erwähnte Schwierigkeit des Herstellens eines ganz neutralen Salzes umgehen will und entweder nur eine schwache, die Salpetersäure nicht zerlegende Säure auszutreiben oder nur Aetzkali zu sättigen hat. Die zur Trockniss abgedampfte Masse darf nicht sehr stark erhitzt werden, da das salpetersaure Kali leicht zersetzt werden kann, und zu beachten ist, dass nicht durch

Gegenwart kohlehaltiger Substanzen Explosion stattfinde. Die Abwägung wird so oft wiederholt, als man Gewichtsverlust beobachtet.

3) Als Chlorkalium, wo dies Salz entweder schon fertig gebildet vorhanden ist, oder die Salzsäure sich gut eignet zur Ersetzung der in dem Kalisalz befindlichen Säure. Nach dem Abdampfen zur Trockne muss, ehe man Glühhitze giebt, längere Zeit sorgfältig erwärmt werden, da das Chlorkalium leicht mit Knistern umhergeschleudert wird; auch ein zu starkes Glühen, namentlich bei Luftzutritt, ist zu vermeiden, weil dasselbe sich unter diesen Umständen in nicht unbeträchtlichem Verhältniss verflüchtigt. Bedeckung des Tiegels ist unter allen Umständen zu empfehlen.

4) Als Kaliumplatinchlorid. Entweder ist schon Chlorkalium, und daneben nicht ein anderes Kalisalz, vorhanden, oder man kann dies leicht herstellen, wenn die Säure, an die das Kali gebunden, flüchtig ist, oder man setzt bei Gegenwart einer nicht flüchtigen aber in Alkohol löslichen Säure etwas Salzsäure zu der concentrirten Lösung, sodann Platinchlorid im Ueberschuss und dampft zur Trockne ab. Die trockene Masse übergiesst man mit starkem Alkohol, in dem das Kaliumplatinchlorid ungelöst bleibt, bringt letzteres auf ein gewogenes Filter, wäscht mit Alkohol nach, trocknet und wägt.

Bei nur einigen Centigrammen Kaliumplatinchlorid kann man es auf ein ungewogenes Filter bringen und den mit Alkohol ausgewaschenen Niederschlag im Platintiegel erhitzen, das Filter verbrennen, mit Wasser auswaschen und aus dem Gewicht des am Boden des Tiegels gebliebenen, scharfgetrockneten Platins den Gehalt an Kali berechnen.

Sind Säuren, die weder flüchtig noch in Alkohol löslich sind, an das Kali gebunden, so werden diese nach Methoden entfernt, die in den betreffenden Artikeln dieses Handwörterbuchs beschrieben sind.

Bestimmung des Natrium und seines Oxyds.

Die Methoden 1), 2) und 3) für die Bestimmung des Kali sind auch hier anwendbar; die Cautelen und Einzelnheiten des Verfahrens sind dieselben. In phosphorsaurem Natron bestimmt man die Basis nach Bindung der Phosphorsäure an Eisenoxyd oder Ammoniak-Magnesia als Chlornatrium; aus dem borsauren Salz als schwefelsaures Natron, indem man der mit Schwefelsäure versetzten, stark eingedampften Lösung durch Alkohol die Borsäure entzieht.

Als kohlensaures Natron lässt sich das Natron ebenfalls bestimmen, und zwar thut man dies in den Fällen: 1) wo man das Salz schon rein in der Lösung hat, 2) bei doppelt-kohlensaurem Natron, dessen Lösung man kocht und verdampft bis zum trockenen Rückstand, den man glüht; oder 3) wenn die Basis in Aetznatron zu bestimmen ist, das man nach Vertreibung des Wassers durch Glühen mit kohlensaurem Ammoniak in kohlensaures Natron umwandelt. Die Bestimmung in dieser Form ist 4) oft die zweckmässige in Salzen mit organischen Säuren, die man zuerst im bedeckten, nachher zur Verbrennung des Kohlenstoff im offenen Tiegel erhitzt.

Bestimmung des Lithium und Lithon.

Diese geschieht am passendsten als schwefelsaures Salz, das nicht wie Kali und Natron die Unbequemlichkeit der Bildung des sauren Salzes bietet und vor dem Chlorlithium den Vorzug hat, dass es nicht

wie dieses leicht Feuchtigkeit anzieht und bei zu starkem Erhitzen sich nicht theilweise verflüchtigen kann.

Bestimmung des Ammonium und Ammoniak.

1) Als Chlorammonium. Das schon fertig gebildete, in Lösung vorhandene Chlorammonium, oder Aetzammoniak, oder Ammoniaksalze die durch Zusetzen von Chlorwasserstoff ihre Säure verlieren, können in Form von Chlorammonium bestimmt werden. Man dampft zur Trockne ab und erwärmt, bis kein Gewichtsverlust mehr erfolgt, bei 100° C. Ein Ueberschuss von Chlorwasserstoff lässt sich ohne Verlust an Salz wegtreiben. Schwefelammonium, mit Chlorwasserstoff zerlegt setzt zuweilen Schwefel ab, der durch Filtriren entfernt werden muss. Beim Uebergiessen von kohlensaurem Ammoniak mit Salzsäure ist zu vermeiden, dass durch Aufbrausen Verlust an Salz erfolge.

2) Als Ammoniumplatinchlorid, und zwar a) stimmt das Verfahren entweder ganz mit dem sub 4) bei Bestimmung des Kali angegebenen überein, wenn die Säure des zu untersuchenden Ammoniaksalzes in Alkohol löslich ist, oder b) es ist dies nicht der Fall, und es wird die der Untersuchung unterworfene, getrocknete und gewogene Ammoniumverbindung mit Natronkalk (eine Verbindung von 1 Thl. Natronhydrat mit 2 Thln. Kalk, die durch Löschen gebrannten Kalks mit Aetznatronlauge, Abdampfen, schwaches Rothglühen und Pulvern erhalten wird) in einem schwer schmelzbaren Glasrohr, ähnlich der bei der organischen Elementaranalyse gebrauchten Verbrennungsröhre, durch Hitze zersetzt und die Ammoniakdämpfe in vorgeschlagener Salzsäure aufgefangen und die Salmiaklösung zur Bestimmung des Ammoniak nach einer der gebräuchlichen Methoden verwendet. Das Verfahren ist dasselbe wie dasjenige, das von Varrentrapp und Will als ein allgemeines für die Analyse stickstoffhaltiger organischer Verbindungen angegeben wurde, und im Artikel Analyse, organische, genauer beschrieben ist. Anstatt das Platinchloridammonium zu wägen und daraus das Ammoniak zu berechnen, empfiehlt H. Rose als leichter und sicherer, wenn die Menge nicht zu gross ist, den Niederschlag in das Filtrum eingewickelt in einem anfangs bedeckten Tiegel langsam zu erhitzen, bis das Filter verkohlt ist, sodann bei offenem Tiegel die Hitze zu steigern, damit das Filter verbrenne, und aus dem Gewicht des zurückgebliebenen Platins das Ammoniak zu berechnen.

Trennung des Ammoniak von den übrigen Alkalien.

1) In den physikalischen Charakteren der alkalischen Verbindungen ist ein wesentlicher Unterschied bemerkbar, der zur Trennung derselben benutzbar ist. Das Ammoniak und seine Salze, entweder als Ganzes oder doch die Basis daraus, können bei Temperaturen verflüchtigt werden, bei welchen die anderen Alkalien und ihre Salze beständig sind. Bei der auf dies Verhalten der Ammoniumverbindungen sich gründenden Scheidung von den Verbindungen der Alkalien ist der einfachste Fall der:

a) dass die Ammoniakverbindung bei der Kochhitze des Wassers noch nicht flüchtig sei, sich also ohne Verlust trocknen lasse; dass sie aber in höherer Temperatur vollständig verflüchtigt werde, also eine flüchtige Säure und zwar dieselbe wie die anderen Alkalien enthalte.

Unter diesen Voraussetzungen wird das Salzgemisch, mit Beach-

tung der nöthigen Vorsicht, von aller Feuchtigkeit durch Trocknen befreit und das Gewicht bestimmt. Aus demselben wird sodann durch Glühen in einem Platintiegel die Ammoniumverbindung ausgetrieben und das Gewicht aufs Neue bestimmt. Zu diesem Verfahren eignen sich besonders die schwefelsauren Alkalien und die Chlorverbindungen. Bei den ersteren sind aber einige Umstände nicht ausser Acht zu lassen, die bei der Bestimmungsmethode 1) des Kali angeführt sind. Nimmt man die Umwandlung anderer Salze in Chlorverbindungen vor, so ist ferner zu beachten, was bei der Bestimmungsmethode 1) des Ammoniak gesagt ist.

b) Ist die Ammoniumverbindung nicht als Ganzes flüchtig, so wird die Austreibbarkeit der Basis zur Trennung benutzt. Man bestimmt in diesem Falle in einer besonderen Portion der Substanz die übrigen fixen Alkalien, und mengt eine zweite genau gewogene Menge mit Natronkalk (vergl. Methode 2) der Ammoniakbestimmung), treibt das Ammoniak aus, und bestimmt das in vorgeschlagener Salzsäure aufgefangene auf eine der oben angegebenen Weisen, oder alkalimetrisch (siehe Alkalimetrie).

2) Ein anderes Mittel der Abscheidung des Ammoniak von den anderen alkalischen Basen ist in ihrem Verhalten gegen Platinchlorid begründet. Die Ammonium- und Kaliumverbindungen geben mit Platinchloridlösung, wie oben bei der Bestimmungsmethode angegeben, bei einiger Concentration Niederschläge, die in starkem Alkohol beinahe unlöslich sind, während die Natrium- und Lithiumverbindungen keine Niederschläge erzeugen. Bei Anwendung dieses Verhaltens zu analytischen Zwecken ist erfordert, dass die Säuren, an welche die alkalischen Basen gebunden sind, in Alkohol löslich seien, und wesentlich erleichtert und sicherer wird das Verfahren, wenn die Salze Chlorverbindungen sind oder vorher in solche umgewandelt werden. Das getrocknete Kaliumplatinchlorid wird beim Glühen zu einem Gemenge von Platin und Chlorkalium, während das Ammoniumplatinchlorid nur Platin zurücklässt. Dies Verhalten giebt ein Mittel ab zur Trennung von Ammonium und Kalium.

Das Gemisch der alkalischen Metallsalze wird, falls es nicht schon aus Chlormetallen besteht, in solche umgewandelt, wenn man den möglichsten Grad der Genauigkeit, den diese Methode zulässt, erreichen will. Leichter ist dies bei Salzen, deren Säure durch Abdampfen mit Chlorwasserstoffsäure ausgetrieben werden kann; umständlicher bei solchen, die dies nicht zulassen. Im letzteren Falle mag es am einfachsten sein, zur Methode 1) b) zu greifen. Die häufigst vorkommenden schwefelsauren Salze werden in Chlorverbindungen umgewandelt durch Fällen der Schwefelsäure mit Chlorbarium (oder besser noch, um nicht überschüssiges Chlorbarium in die Lösung zu bekommen, mit Barythydrat, dessen etwaigen Ueberschuss man durch einen Strom von Kohlensäure aus der Lösung entfernt). Nachdem der schwefelsaure (und kohlensaure) Baryt durch Filtration auf die gewöhnliche Art entfernt worden, wird die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, nahe bis zur Trockne verdampft, mit Platinchlorid vermischt und damit übrigens verfahren, wie bei den Bestimmungsmethoden des Kali 4) angegeben worden. Unterlässt man die vorgängige Umwandlung in Chlormetalle, so ist sorgfältig zu beachten, dass man einen Ueberschuss von Platinchlorid zu dem mit Salzsäure angesäuerten Salzgemisch setze,

weil sonst schwefelsaures Natron, das in Alkohol ebenfalls unlöslich ist, sich dem Platindoppelsalz beimengt.

Der Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen mit Alkohol zu trocknen ist, kann Ammoniumplatinchlorid, oder nebst diesem Kaliumplatinchlorid enthalten. Im ersteren Fall ist mit demselben zu verfahren, wie bei Bestimmung des Ammonium, Methode 2) angegeben ist, d. h. man kann nach dem Trocknen wägen, oder vorher glühen und aus dem Platinrückstand das Ammoniak bestimmen.

Wenn der Niederschlag auch Kaliumplatinchlorid enthält, so wird er nach dem Trocknen bei Abschluss der Luft geglüht, wodurch das Ammoniumchlorid vertrieben wird, das Kaliumchlorid aber neben Platin im Tiegel zurückbleibt. Man wäscht mit Wasser das letztere sorgfältig von dem Platin aus, verdampft die Lösung und bestimmt den etwas geglühten Rückstand. Das im Tiegel gebliebene metallische Platin wird erhitzt und sein Gewicht bestimmt. Aus der Menge des gefundenen Chlorkalium berechnet man das zugehörende Platin, zieht dies von dem Gesammtgewicht des Platins ab und berechnet nun aus dem Platinrest das Ammoniak, das mit demselben verbunden war.

Trennung des Lithon von Kali und Natron.

a) Von Kali wird das Lithon getrennt durch Umwandeln des Salzgemisches in Chlormetalle und Fällen mit Platinchlorid unter denselben Vorsichtsmaassregeln, die bei der Bestimmung des Kali, Methode 4), angegeben sind. Das Lithon befindet sich in Lösung und wird durch Abdampfen und Glühen und Wiederlösen von Platin befreit.

b) Von Natron wird Lithon getrennt durch Umwandeln beider Verbindungen in Chlormetalle, Trocknen, Erhitzen, Bestimmen des gemeinschaftlichen Gewichts, Uebergiessen mit einem Gemenge von wasserfreiem Alkohol und Aether in einer verschlossenen Flasche, öfteres Schütteln und Digeriren während mehrerer Tage, wodurch das Chlorlithium gelöst und Chlornatrium zurückgelassen wird, das auf einem Filter gesammelt, nach dem Auswaschen mit Aetheralkohol getrocknet und gewogen wird.

c) Von Kali und Natron. Es wird zuerst nach a) Kali abgeschieden. Das Filtrat, Lithon und Natron enthaltend, wird zur Trockne verdampft, geglüht und von dem reducirten Platin die beiden Chloride durch Wasser getrennt und nach Methode b) geschieden.

Trennung des Kali von Natron.

1) Mit Chlorplatin. Das Wesentliche der Trennungsmethode ist gesagt bei der Bestimmung des Kali, Methode 4) und der Bestimmung des Ammoniak, Methode 2). Es ist hier ebenfalls zu empfehlen, sollten die Salze als schwefelsaure vorliegen, diese vor der Trennung in Chlorverbindungen zu verwandeln. Das Kali begiebt sich in den Niederschlag als Kaliumplatinchlorid, das Natronsalz bleibt mit Chlorplatin in Lösung. Diese wird sorgfältig abgedampft in einen Platintiegel gebracht und zum Glühen erhitzt. Zu vollständiger Zerlegung des Chlorplatins ist nöthig, einige Krystalle von Oxalsäure in den Tiegel zu bringen und nochmals stark zu glühen. Hat man dies gethan, so lässt sich das Chlornatrium als farblose Lösung aus dem Rückstand ausziehen und durch Abdampfen, Erhitzen und Wägen bestimmen. Man controlirt, ob die Summe des aus Platinkaliumchlorid erhaltenen Chlorkalium und des

Chlornatrium zusammen stimmen mit dem Gewicht des vor der Trennung gewogenen Gemenges von Chlorkalium und Chlornatrium.

2) Mit Ueberchlorsäure. Serullas schlug diese Säure zuerst als ein sehr geeignetes Mittel zur Trennung von Kali und Natron vor, da das überchlorsaure Kali in Wasser wenig, in starkem Alkohol so zu sagen gar nicht, das überchlorsaure Natron aber in beiden Flüssigkeiten leicht löslich ist. Freie Ueberchlorsäure wird zu dem Salzgemisch hinzugesetzt und das Ganze, fast zur Trockne verdampft, in Alkohol aufgenommen, der das überchlorsaure Natron löst, das Kalisalz aber ungelöst lässt.

Sind die beiden Alkalimetalle an Chlor gebunden, so kann man zur gleichzeitigen Bestimmung des Chlor sich des überchlorsauren Silberoxyds, und im Falle sie als schwefelsaure Salze zugegen sind, des überchlorsauren Baryts bedienen, da diese Salze das Chlor oder die Schwefelsäure in ungelösten Zustand bringen, und die Trennung derselben von den Alkalien durch viel Wasser ermöglichen. Eindampfen der Lösung und Wiederaufnehmen in Alkohol führt zur Bestimmung des Kalisalzes und zur Trennung von Natronsalz.

Da das Trennungsverfahren mit Chlorplatin nicht viel zu wünschen übrig lässt, wenigstens von dem letzteren weder durch Schärfe noch Einfachheit übertroffen wird, so möchten die Fälle, wo man sich der Ueberchlorsäure zu einer Gewichtsanalyse bedient, nicht häufig sein; dagegen könnte das Verhalten der Ueberchlorsäure zu den Alkalien, nach dem Vorschlag von Henry, zu einer Volumanalyse, die wenigstens für technische Zwecke hinlängliche Genauigkeit böte, angewendet werden.

Im Artikel Alkalimetrie ist, in Betreff des Nachweises eines möglichen Sodagehaltes in der Potasche, auf den Artikel Bestimmung und Trennung der Alkalien hingewiesen; deshalb werden hier anhangsweise die zu diesem Ziel führenden Methoden noch zu besprechen sein.

Henry schlägt zur Bestimmung des Natrongehaltes in Potasche das überchlorsaure Natron als Normalflüssigkeit vor, und verfährt auf folgende Weise. Er wägt 47,2 Gr. Potasche ab und bereitet daraus eine Lösung, die gerade ein Liter ausmacht. Davon verwendet er 100 C. C. zu einem alkalimetrischen Versuch nach Gay-Lussac's Vorschrift (siehe Alkalimetrie) und 10 C. C. zur Bestimmung des Kali. Die Potasche wird bis zur Vertreibung aller Kohlensäure mit Essigsäure versetzt, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand in Alkohol von 0,83 specif. Gewicht gelöst. Es lösen sich dabei nur essigsaures Kali und Natron; die übrigen Salze, Schwefelsäure, Kieselsäure und Chlormetalle bleiben zurück. 1,226 Grm. trockenes überchlorsaures Natron, gelöst in Weingeist von der gleichen Stärke, wie soeben angegeben, bis zu 100 C. C. verdünnt, bilden die Normallösung. Da in den 10 C. C. Lösung, wovon der Liter 47,2 Grm. Potasche enthält, 0,472 Gr. enthalten sind, so werden die Procente der Normallösung den Kaliprocenten in der Potasche entsprechen. Die Schwierigkeit bei diesem Verfahren möchte darin liegen, den Punkt genau genug zu bestimmen, wann das Kali sämmtlich gefällt ist.

Pagenstecher gründet auf das Verhalten, dass concentrirte Salzlösungen von dem gleichen Salze (bei constant bleibender Temperatur) nichts mehr aufnehmen können, eine Methode der Bestimmung des Natron im Kalisalz. Sehr grosse Genauigkeit ist von dieser nicht zu erwarten, dennoch möchte sie zu technischen Zwecken, wenn nicht ein sehr präcises Resultat gefordert wird, ganz dienlich sein.

Es wird etwa 1 Loth Potasche mit Wasser übergossen, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt bis zu saurer Reaction, zur Trockne verdampft, der Rückstand geglüht und gewogen. (Es ist Rücksicht zu nehmen, dass das Salz nicht sauer sei.) Diese Salzmasse wird zerrieben und mit der etwa sechsfachen Menge einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kali übergossen und umgerührt. Nach Abziehen der ersten Lösung vom Bodensatz mittelst eines Hebers wird eine zweite aufgegossen und nach längerem Umrühren und Wiederabsitzenlassen vom Ungelösten abgegossen. Der Rückstand kommt auf ein gewogenes Filter; der Trichter wird bedeckt und das Filter nach dem Abtropfen noch feucht gewogen. Dasselbe wird nun bei 100° C. getrocknet und aufs Neue gewogen. Die Differenz entspricht dem verdunsteten Wasser, aus dessen Menge, da der Gehalt an Kalisalz bekannt war, die zugehörende Menge schwefelsauren Kalis berechnet wird. Dieses gefundene Kalisalz wird abgezogen vom Gewicht der bei 100° C. getrockneten Masse. Der bleibende Rest entspricht nun entweder dem Gewichte des in Untersuchung genommenen schwefelsauren Salzes, und wenn dies der Fall ist, so war nur Kalisalz vorhanden, oder es beträgt weniger, und diese Gewichtsverminderung entspricht dem aufgelösten schwefelsauren Natron (Chlornatrium und Chlorkalium sind nicht vorhanden), so dass daraus die Soda berechnet werden kann, die der Potasche zugesetzt wurde. Das gefundene schwefelsaure Natron ganz als kohlensaures anzurechnen, möchte übrigens in den meisten Fällen fehlerhaft sein; denn die zur Verfälschung dienende Soda enthält gewöhnlich von vornherein schon nicht unbedeutende Mengen von schwefelsaurem Natron.

Anthon benutzt die Schwerlöslichkeit des Weisnteins zur Bestimmung solcher Gemenge. Auch dies Verfahren kann nicht auf grosse Genauigkeit Anspruch machen. Das Verfahren ist folgendes: 6,92 Grm. reines kohlensaures Kali und 15 Gr. Weinsäure werden mit einer 450 C.C. betragenden, bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Weinsteinlösung gemischt und erwärmt. Die Flasche, worin die Lösung gemacht worden, bewegt er dann, in kaltes Wasser eingetaucht, so lange, bis der gebildete Weinstein sämmtlich sich als feines Pulver abgesetzt hat, setzt sodann auf die Flasche einen durchbohrten Kork, in welchen ein Glasrohr eingesteckt ist, das innen gegen die Flasche in der Ebene des Korks mündet und am anderen Ende zugeschmolzen ist. Durch Umkehren der Flasche sammt diesem Aufsatz und Schütteln bringt er den ganzen Niederschlag in das Rohr, stösst dasselbe auf den Boden etwas auf, dass der Niederschlag den möglichst kleinen Raum einnehme, und markirt die Stelle, bis zu welcher der Niederschlag das Rohr füllt. Den Raum von da bis zum Boden des Rohres theilt er in 100 gleiche Theile. Ist Potasche zu untersuchen, so verfährt er auf die gleiche Weise und nimmt die Anzahl Grade, die von dem ausgeschiedenen Weinstein (und anderen unlöslichen Salzen der Potasche) eingenommen werden, als die Procente des Gehaltes der Potasche an kohlensaurem Kali.

Gay-Lussac gab eine eigenthümliche und sehr sinnreiche Methode an, den Gehalt an Chlornatrium, das einem Chlorkalium beigemengt ist, zu bestimmen. Unter der Voraussetzung, dass man alle Salze in einer mit Soda versetzten Potasche in Chlormetalle zuerst umwandle, lässt sie sich auch auf die Werthbestimmung der Potasche anwenden. Das Verfahren ist nicht in grosse Aufnahme gekommen. Es beruht auf der ungleichen abkühlenden Wirkung, die durch Lösen von gleichen

Mengen Chlorkalium oder Chlornatrium mit der nämlichen Menge Wasser hervorgebracht wird. Die Wirkung von Gemischen beider Salze ist die mittlere, und da das Messen der Temperaturerniedrigung das Mittel ist zur Erkennung der Gehalte solcher Gemische, wurde diese Untersuchungsmethode von Gay-Lussac die thermometrische Analyse genannt. (In Betreff der Einzelnheiten des Verfahrens s. d. Art.)

Unter sämmtlichen Methoden, den Natrongehalt der Potasche auf kurzem, dem Bedürfniss des Technikers entsprechendem Wege zu bestimmen, hat wohl diejenige von Pesier[1]) den grössten Anspruch auf Genauigkeit. Es ist ein aräometrisches Verfahren, gegründet auf das Verhalten, dass eine bei einer bestimmten Temperatur gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kali ein geringeres specif. Gewicht hat, als eine solche, die durch Uebergiessen eines Gemenges von schwefelsaurem Kali und Natron bei der gleichen Temperatur mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wassers erzeugt wurde. In einer gesättigten Lösung des Kalisalzes löst sich noch schwefelsaures Natron auf, ja es soll sich, nach Pesier, die Löslichkeit des Kalisalzes erhöhen durch Gegenwart von schwefelsaurem Natron. Pesier hat auf dieses Verhalten ein Aräometer construirt, dessen Grade den Procentgehalt einer gesättigten Lösung beider Salze, an Natron (nicht an schwefelsaurem Natron) direct angeben. Das Aräometer wird auf folgende Weise hergestellt. Der Nullpunkt ist derjenige, bis zu welchem die Spindel des Instrumentes eintaucht in einer (bei der Temperatur x^0 gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali. Man bereitet sich eine grössere Menge einer solchen Lösung, und gleichzeitig Gemenge aus ganz trockenem und neutralem schwefelsauren Kali und trockenem schwefelsauren Natron in bestimmtem Verhältniss. Diese Gemenge enthalten so viel des letzteren Salzes, dass der Natrongehalt 10, 20, 30, 40 Proc. entspricht.

Die absolute Menge des Salzgemisches, die Pesier anwendet, ist 50 Grm., die mit so viel gesättigter Lösung von schwefelsaurem Kali übergossen wird, dass das Ganze 300 CC. ausmacht. Es sind also Gemenge herzustellen, die 50 Grm. wiegen, und worin an schwefelsaurem Natron so viel enthalten ist, dass der Natrongehalt 5 Proc., 10 Proc. u. s. w. ausmacht. Man wägt sich daher die 2,5 Grm., 5 Grm., 7,5 Grm., 10 Grm. u. s. w. Natron äquivalenten Mengen schwefelsauren Natrons ab, das ist ($NaO = 31$; $NaO . SO_3 = 71$) $= \frac{71 . 2{,}5 \text{ Grm.}}{31} = 5{,}72$ Grm., $2\left(\frac{71 . 2{,}5 \text{ Grm.}}{31}\right) = 2 . 5{,}72$ Grm. $= 11{,}44$ Grm. u. s. w. und ergänzt diese Mengen mit trockenem schwefelsauren Kali bis auf 50 Gramme. Durch Uebergiessen jedes einzelnen dieser Gemenge mit der gesättigten Lösung des Kalisalzes, unter Zusatz von etwas überschüssigem schwefelsauren Kali, Darstellung von Lösungen, die 300 CC. ausmachen, Einsenken des Aräometers in dieselben und Markiren der Stellen bis zu welchen das Instrument eintaucht, erhält man eine von oben nach unten gehende Scala, die die Zunahme des Natrongehaltes von 10 zu 10 Proc. angiebt, und auf welcher die zwischenliegenden Grade mit dem Zirkel aufgesucht und aufgetragen werden. 80 Proc. Natrongehalt wird von dem Theilstrich an-

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXIII, S. 185; Pharm. Centralbl. 1846, S. 88; Otto-Graham's ausführl. Lehrb. 3. Aufl. Bd. II. [2.], S. 157.

gezeigt, bis zu welchem das Instrument einsinkt in der Lösung, die mit der gesättigten Auflösung des Kalisalzes über das Gemenge aus 8 · 5,72 = 45,76 Grm. schwefelsaurem Natron und 4,20 Grm. schwefelsaurem Kali erzeugt wurde; 50 Grm. reines schwefelsaures Natron auf mehrerwähnte Weise in die Lösung gebracht, liefert die Flüssigkeit vom höchsten specifischen Gewicht, worin das Instrument also am wenigsten weit einsinkt, und die Stelle, bis wohin dies geschieht ist der äusserste Punkt der Scala, der mit 43,6 zu bezeichnen ist, weil in 50 Grm. schwefelsaurem Natron 21,8 Grm. oder 43,6 Proc. Natron enthalten sind. Pesier nennt ein auf diese Weise eingetheiltes Aräometer Natrometer. Seine Anwendung bei der Potascheprüfung findet auf folgende Weise statt. 50 Grm. der getrockneten Potasche werden abgewogen, in wenig Wasser gelöst, filtrirt, mit Schwefelsäure versetzt in eine Porcellanschale gegossen und zur Vertreibung des Chlorwasserstoffs (von Chlorkalium oder Chlornatrium herrührend) zur Trockne abgedampft. Man löst das Salz in weniger als 300 C C. = 0,3 Liter heissen Wassers, füllt die Lösung in eine Flasche von ungefähr doppeltem Rauminhalt, sättigt genau mit reinem kohlensauren Kali (weil sich doppelt-schwefelsaures Kali gebildet hatte) und lässt bis zu der Temperatur x^0, welche die Lösungen hatten, durch welche das Aräometer seine Eintheilung erhielt, erkalten, filtrirt in ein graduirtes Cylinderglas und spült den Rückstand auf dem Filter mit gesättigter Lösung von schwefelsaurem Kali nach, bis des Filtrat 800 C C. beträgt. Nachdem man die Flüssigkeit eingerührt hat, senkt man das Natrometer ein und der Grad, bis zu welchem es einsinkt, giebt den Natrongehalt der fraglichen Potasche in Procenten an. Wenn der Natrongehalt hoch gefunden wurde, so behandelt man, wegen der Möglichkeit, dass etwas schwefelsaures Natron ungelöst geblieben, den Rückstand auf dem Filter nochmals mit 300 C C. gesättigter Kalilösung ganz in der nämlichen Weise, taucht auch in diese Lösung das Aräometer und addirt den etwa gefundenen Natrongehalt zu dem vorigen.

Das Natrometer von Pesier hat die weitere Einrichtung, dass es für Flüssigkeiten von verschiedenen Temperaturen tauglich, also nicht zuerst eine solche herzustellen ist, die die Normaltemperatur bei der die Scala entworfen wurde, hat. Zu technischen Bestimmungen darf nach Pesier's Meinung die Umwandlung des Chlorkalium in schwefelsaures Salz erspart werden, da sein Einfluss sehr gering sein soll; man hätte also die 50 Grm. Potasche nur in wenig Wasser zu lösen, mit Schwefelsäure zu sättigen, die Kohlensäure durch Erwärmen auszutreiben, erkalten zu lassen, zu filtriren und das rückständige Salz mit der gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali auszuwaschen, bis das Filtrat 300 CC. beträgt, und dann das Natrometer einzusenken. Durch das Verfahren wird also nur der Natrongehalt ermittelt, aber unentschieden bleibt die Art der Verbindung, in welcher das Natron darin vorkommt, ob als Chlornatrium, kohlensaures oder schwefelsaures Natron; auf jedes dieser Salze kann der gefundene Natrongehalt leicht mittelst einfacher Proportionen berechnet werden. *By.*

Alkali, flüchtiges, syn. Kohlensaures Ammoniak.

Alkali, mineralisches, wird das kohlensaure Natron zum Unterschied von dem Kalisalz genannt.

Alkali, phlogistisirtes, nannte Macquer das Ferrocyankalium oder gelbe Blutlaugensalz, weil er fand, dass hier ein brennbarer phlogistonartiger Körper mit dem Eisen und Alkali verbunden sei. *Fe.*

Alkali Pneum, von πνεῦμα, Luft, Leben, sollte nach Hahnemann ein neues Laugensalz sein, dem er wunderbare Heilkräfte zuschrieb, es wurde indess als Borax erkannt. *Wp.*

Alkali vegetabile, syn. Kohlensaures Kali, wegen seines Vorkommens in der Pflanzenasche.

Alkaligen, d. i. Alkali erzeugender Stoff, so wollte Fourcroy den Stickstoff bezeichnen, weil er mit Wasserstoff ein Alkali, das Ammoniak, bildet; dieser Name hat nie allgemeine Anwendung gefunden. *(J. L.) Fe.*

Alkalimetalle heissen die metallischen Grundlagen der alkalischen Oxyde oder eigentlichen Alkalien, das Kalium, Natrium und Lithium. Die Metalle des Barium-, Strontium- und Calciumoxyds, zuweilen auch hierher gezählt, werden besser als alkalische Erdmetalle unterschieden. Die Alkalien wurden früher von den Chemikern als einfache Stoffe, und von Gay-Lussac und Thénard kurz vor der Entdeckung ihrer wahren Natur für Verbindungen von Metallen mit Wasserstoff angesehen, bis im Jahre 1807 H. Davy aus denselben die Metalle Kalium und Natrium auf galvanischem Wege darstellen lehrte. Das Lithon oder Lithiumoxyd ist von Arfvedson im Jahre 1817 entdeckt und daraus später von Brande zuerst das Metall dargestellt worden; in nicht unbedeutender Menge stellte dieses Bunsen und Mathiesen 1855 aus der Chlorverbindung ebenfalls galvanisch dar. Die Alkalimetalle gehören nach der allgemein geltenden Eintheilung der metallischen Grundstoffe in Leicht- und Schwermetalle zu den ersteren, und zwar zur ersten Gruppe derselben, welche dadurch charakterisirt ist, dass ihre Glieder bei gewöhnlicher Temperatur und selbst bei 0° C. das Wasser mit grosser Heftigkeit zerlegen. Von den übrigen Gliedern dieser Gruppe, den alkalischen Erdmetallen, unterscheiden sie sich durch das geringere specifische Gewicht. Ihre Dichtigkeit ist nämlich geringer als die des Wassers, während die des Barium, Strontium und Calcium grösser ist. Das specifisch leichteste Metall, ja der specifisch leichteste feste Körper ist das Lithium, dessen specif. Gewicht = 0,5936 ist (Bunsen). Das Kalium hat ein specif. Gewicht von 0,865 (Gay-Lussac und Thénard). Das Natrium eines von 0,9348 (H. Davy) und 0,9722 bei 15° C. (Gay-Lussac und Thénard). Nach einer hypothetischen Annahme ist das, für sich noch nicht bekannte, Ammonium (vergl. diesen Artikel) auch zu den eigentlichen Alkalimetallen zu zählen. *By.*

Alkalimeter ward ursprünglich ein von Decroizilles[1]) angegebenes Instrument genannt, welches dazu dient, durch ein messendes Verfahren den Gehalt an reinem Alkali in der Potasche oder Soda, die bekanntlich von sehr wechselnder Zusammensetzung im Handel vorkommen,

[1]) Annal. d. chim. (1806) T. XX, p. 17.

oder in dem Rohmaterial zur Darstellung dieser Producte, der Holzasche, dem Kelp, Varec u. s. w. zu bestimmen (s. d. folg. Art.). (*P.*) *By.*

Alkalimetrie heisst der Inbegriff aller derjenigen Operationen, die nöthig sind, um den Alkaligehalt in Potasche, Soda, Asche u. s. w. zu bestimmen. Wenn auch ursprünglich diese Bezeichnung bloss auf das maassanalytische Verfahren, da ein anderes nicht bekannt war, Anwendung fand, so hat es sich doch im Verlauf der Ausbildung der Methoden so gestaltet, dass auch eine auf Wägung beruhende Bestimmungsweise der Alkaligehalte genannter chemischer Producte in diesen Begriff hineingezogen wurde.

Es sind wesentlich nur zwei Methoden, die sowohl dem Princip als der Ausführung nach von einander verschieden sind, die volumetrische Methode und eine Gewichtsanalyse, von welchen wir die erstere, allgemeiner gebrauchte, zuerst besprechen wollen. Hinsichtlich des Allgemeinen dieser Methoden ist auf den Artikel Analyse, volumetrische starrer und flüssiger Körper, zu verweisen.

Die ursprüngliche Decroizilles'sche Vorschrift enthält, obwohl sie den heutigen Anforderungen nicht mehr genügen kann, den Grundgedanken aller alkalimetrischen Maassanalysen, welcher ist: die Lösung einer gewissen Menge des fraglichen Salzes mit einer verdünnten Säurelösung von bekanntem Gehalt genau zu sättigen, und aus dem Maass verbrauchter Säure auf den Gehalt an Alkali zu schliessen. Der Moment der Sättigung wird erkannt am Umschlagen der alkalischen Reaction auf Pflanzenpigmente in die saure. Dass die Richtigkeit eines solchen Schlusses von mehreren Voraussetzungen abhängt, wird unten angegeben werden. Diese älteste unveränderte Descroizilles'sche Potaschenprobe, obgleich unzuverlässig, findet sich in chemischen Fabriken noch jetzt häufig in Anwendung.

Das Alkalimeter ist ein Glascylinder, mit Fuss und ausgebogenem Rand und Ausguss versehen. Es ist in 100 gleiche von oben nach unten numerirte Theile eingetheilt. Ein Grad entspricht $^1/_2$ Cubikcentimeter, und in dem bis an den obersten Theilstrich gefüllten Instrument befinden sich 5 Grm. englischer Schwefelsäure mit Wasser bis zu dieser Stelle verdünnt. Die Flüssigkeit misst also im Ganzen 50 Cubikcentimeter und ein Grad entspricht 5 Centigrm. englischer Schwefelsäure. Von der zu prüfenden Potasche werden verschiedene Stückchen genommen, in einem Mörser zerrieben, 5 Grm. davon abgewogen in heissem destillirten Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, die Waschwasser mit dem Filtrat vereinigt und nun von der Probesäure bis zur Sättigung zugesetzt. Die Anzahl Grade verbrauchter Flüssigkeit, wovon man der Sicherheit wegen $^1/_2$ Grad abziehen soll, giebt nach Decroizilles' Annahme die Procente des Kali an.

Ein wesentlicher Mangel dieses Verfahrens ist, dass er nur die relative Güte der Potasche u. s. w., nicht die absolute Menge an Alkali angiebt, obschon diese letzte Leistung in der Meinung von Decroizilles gelegen zu haben scheint. Die Aequivalente der beiden bei Potasche in Frage kommenden Substanzen des Schwefelsäurehydrats, $HO \cdot SO_3$, und des Kalis, KO, verhalten sich wie 49 : 47, man würde also das am Decroizilles'schen Alkalimeter gefundene Resultat, und zwar immer nur unter der Voraussetzung, dass die 5 Grm. genommener Säure

nicht wasserhaltiger waren, als der Formel $HO.SO_3$ entspricht, mit dem Bruche $^{47}/_{49}$ vermehren müssen, um die Kaliprocente zu finden.

Gay-Lussac[1]) suchte zunächst diesem Gebrechen der Methode, gleichzeitig aber einigen anderen Unvollkommenheiten derselben abzuhelfen. Das wichtigste Geschäft ist die richtige Herstellung der Probesäure. Verdünnte Schwefelsäure dient auch ihm als Titreflüssigkeit. Zur möglichst genauen Herstellung des Titre sollen 100 Grm. Säure von 1,8427 specif. Gewicht (bei 15° C. und 0,76mm Luftdruck bestimmt) mit 962,09 Grm. Wasser unter den gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln gemischt und bis auf 15° C. erkalten gelassen werden, wo das Gemisch einen Raum von 1000 Cubikcentimeter oder 1 Liter einnehmen muss. Auch kann das Gemisch durch Messen hergestellt werden. Ein Glas mit engem Halse fasse etwas mehr als 54,268 Cubikcentimeter (was 100 Grm. Schwefelsäure von der angegebenen Dichte entspricht), so dass diese Menge bis zu einer scharf markirten Stelle am Halse reicht. Ein anderes ähnliches fasse 1000 Cubikcentimeter. Ersteres wird mit Schwefelsäure, mit Hülfe eines sehr fein ausgezogenen Trichters und letzteres mit Wasser genau bis zur Marke gefüllt und beide Flüssigkeiten allmälig und unter sorgfältigem Nachspülen der Schwefelsäure aus der kleineren Flasche gemischt. Fehlt es an Schwefelsäure, die genau das verlangte specif. Gewicht von 1,8427 hat, so wird käufliche in einer Retorte und Vorlage unter Berücksichtigung der Vorsichtsmaassregeln, die das Stossen der Flüssigkeit und Zerspringen der Gefässe hindern, einer theilweisen Destillation unterworfen, das heisst $^1/_4$ von ihr in die Vorlage übergezogen. Dies Gemisch von Schwefelsäure und Wasser wird in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt; es enthält im Liter genau 100 Grm. Schwefelsäurehydrat, oder in 100 Graden des Alkalimeters 5 Grm.

Die Abwägung der zum Versuch nöthigen Potaschenmenge (oder Soda etc.) geschieht mit Rücksicht auf diesen Säuregehalt. 5 Grm. Säure entsprechen 4,807 wasserfreiem Kali. Um aber die leicht einschleichenden Fehler bei der Abwägung zu vermeiden, schlägt Gay-Lussac vor, die zehnfache Menge, 48,07 Grm., zu wägen und mit so viel Wasser zusammenzubringen, dass auch die Lösung das Zehnfache vom Rauminhalte des Alkalimeter, also $^1/_2$ Liter beträgt, und davon dann den zehnten Theil zu dem Versuch zu nehmen. Dass die 48,07 Potasche aus verschiedenen Stellen des Fasses genommen und die Lösung mit sorgfältigem Auswaschen des unlöslichen Theils verbunden, die Lösung und die Waschwasser genau gemischt werden müssen, sind Dinge, die einer besonderen Vorschrift für den nur einigermaassen mit chemischen Arbeiten Vertrauten nicht bedürfen.

Das nöthige Lackmuspapier wird durch Bestreichen von Briefpapier mit frischer Lackmuslösung bereitet; ist die Farbe nach dem ersten Bestreichen nicht tief genug, so wird dasselbe nach dem Trocknen ein- oder zweimal wiederholt. Die Lackmuslösung wird hergestellt aus 2 bis 3 Lackmusstückchen mit $^1/_{10}$ Liter Wasser und Zusatz von einer sehr kleinen Menge Schwefelsäure, damit das überschüssige Alkali entfernt werde, was jedoch begreiflicher Weise sehr vorsichtig zu geschehen hat und so dass die Farbe noch rein blau bleibe.

Das Neutralisiren der Flüssigkeit wird in folgender Weise vor-

[1]) Annal. de chim. et de phys. T. XXXIX, p. 337.

genommen. Mittelst einer Pipette zieht man 50 Cubikcentimeter aus der Lösung des Alkali und lässt dieselbe mit Vermeidung von Verlust in ein Becherglas auslaufen, in welches man gleichzeitig einige Tropfen der nach oben beschriebener Weise bereiteten Lackmustinctur bringt, und welches man auf eine Unterlage von weissem Papier während des Versuchs stellt, um die Farbenumwandlungen augenfälliger zu machen. Das Alkalimeter oder Maasskännchen (Bürette, siehe Analyse, volumetrische) ist bis zum Theilstrich 0° mit Probesäure gefüllt, und von ihr giesst man, das Kännchen in der rechten Hand haltend, während man mit der linken mit einem Glasstabe die alkalische Lösung umrührt, tropfenweise langsam aus. Es tritt nach einiger Zeit der Moment ein, dass die Flüssigkeit weinroth wird. Dies rührt daher, dass die Schwefelsäure zuerst nur die halbe Menge vorhandenen Alkalis bindet, während die daraus vertriebene Kohlensäure an die zweite Hälfte Alkali tritt, doppelt-kohlensaures Kali bildend, und dass erst, wenn die Zerlegung dieses doppelt-kohlensauren Salzes beginnt, Kohlensäure frei auftritt und die Röthung bewirkt. Verschieden aber von dieser Färbung ist die, welche eintritt, wenn auch nur wenig Schwefelsäure im Ueberschuss vorhanden ist; diese ist zwiebelroth. Vom Augenblick des Auftretens der weinrothen Farbe an bis zur Beendigung der ganzen Reaction, d. h. bis zum Erscheinen der mehr gelblichrothen Färbung, muss nur sehr allmälig Säure zugesetzt werden, und es ist zweckmässig, einige Streifen Lackmuspapier zur Hand zu halten, auf welche nach jedem Tropfen Säurezusatz mit einem Glasstabe ein Strich gemacht wird, dessen rothe Farbe, weil die dieselbe veranlassende Kohlensäure verdunstet, bald verschwindet.

Das Obige enthält alles Wesentliche der Gay-Lussac'schen Vorschriften, zu welchen wir nur zwei Zusätze, 1) betreffend die Herstellung der Normalsäure und 2) die für den Versuch zu wählenden zweckmässigsten Mengen von Alkali, zu machen haben.

Es ist nicht ganz leicht und jedenfalls etwas umständlich, eine käufliche, etwas zu schwache Säure zu concentriren, und darum wohl in den meisten Laboratorien vorzuziehen, von einer beliebigen englischen Schwefelsäure des Handels aus unmittelbar die verdünnte Normalsäure herzustellen. Dies kann sehr leicht geschehen durch Titriren einer auf ungefähr den gewünschten Punkt verdünnten Säure mittelst reinen wasserfreien kohlensauren Natrons. Der Titre der Gay-Lussac'schen Probesäure ist 100 Grm. Schwefelsäurehydrat im Liter Flüssigkeit. Dies Verhältniss ist ein ganz willkürliches und es lässt sich jedes andere an dessen Stelle setzen. Das Aequivalent von $HO.SO_3$ ist 49. Richtet man den Titre der Probesäure so ein, dass 1 Liter derselben 49 Grm. $HO.SO_3$ enthält, so wird die Menge der Potasche, die zum Versuch abzuwägen ist, falls man auch bei dieser Veränderung das zu erreichen wünscht, dass dies Resultat eine unmittelbare Angabe der Procente an kohlensaurem Kali sei, mit Rücksicht auf diesen Titre zu nehmen sein. Ein Deciliter = 100 Cubikcentimeter Probesäure enthalten 4,9 Grm. derselben, diese entsprechen (da 53 das Aeq. des kohlensauren Natrons ist) 5,3 Grm. kohlensauren Natrons, und man wird daher das Merkmal für die Richtigkeit des Titre der Probesäure in dem Umstande haben, dass von derselben gerade 1 Deciliter nöthig ist, um die Lösung von 5,3 Grm. geglühtem reinen kohlensauren Natron zu sättigen. Wägt man z. B. 55 Grm. einer käuflichen Säure

und verdünnt bis zu einem Liter Flüssigkeit, lässt erkalten und nimmt von der Mischung $^1/_{10}$ Liter, um die Neutralisation von 5,3 Grm. kohlensauren Natrons damit zu bewerkstelligen, findet aber, der Punkt der Sättigung, der nach Gay-Lussac's Vorschrift bestimmt wird, sei schon beim Verbrauch von 95 Cubikcentimeter Säure erreicht, so ist die Flüssigkeit so mit Wasser zu verdünnen, dass aus je 95 Cubikcentimeter derselben 100 Cubikcentimeter werden.

Dieser Titre der Schwefelsäure nämlich, ein in Grammen gedachtes Aequivalent $HO.SO_3 = 49$ Grm. im Liter Flüssigkeit, ist ein ganz zweckentsprechender und darum gebräuchlicher. Es kommt aber zu einem Versuch gewöhnlich ein Zehntel Liter Säure, und darum werden die Mengen der dem Versuche zu unterwerfenden alkalischen Substanzen in äquivalenten Mengen nach Zehntelgrammen gewählt, dabei aber zugleich berücksichtigt, welchen Ausdruck der gefundene Handelswerth erhalten soll. Es kann nämlich die Frage so gestellt werden: wie viel Procente reines kohlensaures Kali enthält eine Potasche, oder wie viel Procente Kali, KO, enthält sie, und so bei Natron u. s. w.

Werden 4,71 Potasche oder 3,1 Grm. Soda abgewogen, so bedeuten die zur Neutralisation gebrauchten Cubikcentimeter Säure die Procente an Kalium- oder Natriumoxyd, wohingegen 6,91 Potasche oder 5,3 Soda abzuwägen sind, wenn man die Procente reinen kohlensauren Alkalis in directer Angabe zu erfahren wünscht.

Wegen des geringen Gehaltes von Alkali, der sich in Aschen oder Laugen, oder in Aetzammoniakflüssigkeit findet, wird von diesen Substanzen das Mehrfache ihres in Decigrammen ausgedrückten Aequivalentes zu einer Probe genommen, so von Aetzammoniak das 4- bis 10fache; bei Aschen das 10- bis 20fache und, was sich von selbst versteht, muss dann die gebrauchte Anzahl Cubikcentimeter Probesäure durch die Zahlen 4, 10 oder 20 dividirt werden.

Dass der Schluss aus einer gewissen Menge zum Neutralisiren erforderter Säure auf den Gehalt an reinem, beziehungsweise kohlensaurem Alkali nur dann richtig sein könne, wenn nicht andere Basen oder Salze vorhanden sind, die sich gegen die Säure ähnlich wie kohlensaures Alkali verhalten, ist oben schon angedeutet worden.

Namentlich in der Asche und Potasche, aber auch in der Soda finden sich theils Basen, die, obschon den Werth dieser Producte eher herabdrückend als erhöhend, bei den ohne weitere Vorsicht vorgenommenen Proben als Alkali in Rechnung kämen, und ebenso kommen in der Potasche Kalisalze, in der Soda Natronsalze vor, die sich wie die kohlensauren Alkalien bei der alkalimetrischen Probe verhalten, ohne doch in der Anwendung diesen gleich zu kommen. Der störende Einfluss solcher Beimengungen muss beseitigt werden; die vorkommenden Stoffe, welchen ein solcher Einfluss zugeschrieben werden muss, sind: kohlensaure alkalische Erden, Schwefelalkalien, schwefligsaure und unterschwefligsaure Alkalisalze, kieselsaures Alkali, auch Aetzkalk. Es wird am Schlusse des Artikels gezeigt werden, auf welche Weise man die von solchen Stoffen herrührenden Täuschungen fern halten kann.

Wesentliche Verbesserungen in der alkalimetrischen Titriranalyse sind seit Gay-Lussac's ausführlich gegebenen Anweisungen nicht eingetreten, bis Dr. F. Mohr[1]), dem die volumetrische Analyse über-

[1]) Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode. Braunschweig, F. Vieweg und Sohn, 1855.

haupt sehr viel an zweckmässigen Apparaten und Handgriffen sowohl als an Einführung neuer Grundlagen verdankt, das im Nachfolgenden beschriebene Verfahren veröffentlichte.

Es war früher schon der Vorschlag, die Schwefelsäure durch Weinsäure zu ersetzen, von Buchner gemacht worden, konnte sich aber keine Verbreitung verschaffen. Mohr's erste wesentliche Veränderung in der Alkalimetrie ist die Substitution der Schwefelsäure durch Oxalsäure.

Die Gründe, welche ihn zu dieser Wahl bestimmten, sind: 1) dass sie eine starke, in ihrer Wirkung auf Pflanzenfarbstoffe, der Schwefelsäure nahe kommende Säure ist; 2) dass sie weder durch Verwitterung noch Zerfliessen sich verändert, wenn sie einmal gut getrocknet ist, daher leicht und ohne Besorgniss vor einer Gewichtszunahme abgewogen werden kann, und in Lösung weder durch Wasseranziehung noch durch Schimmelbildung (wie Weinsäure) sich nicht verändert; 3) dass sie aus heissen oder kochenden Flüssigkeiten nicht verdunstet, und 4) dass sie auf Kleidungsstücke oder andere Gegenstände fallend, diese nicht zerstört.

Eine andere Neuerung, der Mohr eindringlich Geltung zu verschaffen sucht, ist die Einführung des Rückwärtstitrirens mittelst einer titrirten Aetznatronlösung. Die Zweckmässigkeit dieses Mittels zur Erreichung grösserer Schärfe begründet er durch Hinweisung auf die Schwierigkeit, den Uebergang der Farbe vom Weinrothen ins Zwiebelrothe, wie er bei Gegenwart kohlensaurer Alkalien sich zeigt, schnell genug zu erkennen. Er übersättigt deswegen mit Säure, um alle Kohlensäure vollständig zu entfernen, und bestimmt das Uebermaass der letzteren durch Zusatz einer Aetznatronlösung von bekanntem Gehalt, wovon die geringste Spur über den Neutralisationspunkt hinaus zugefügt, aus dem Zwiebelroth das Blau herstellt.

Die Abstimmung der Normalflüssigkeiten nimmt er in nachfolgend beschriebener Weise vor, und zwar

a) der Probesäure. Käufliche Oxalsäure (die gewöhnlich nicht frei von oxalsaurem Kalk und etwas Kali ist) wird gepulvert und mit lauwarmem destillirten Wasser in einem Kolben gelöst, so dass noch ein grosser Theil (den oxalsauren Kalk haltend) ungelöst zurückbleibt; die Lösung wird filtrirt und zur Krystallisation hingestellt.

Die auf einem Filter gesammelten Krystalle werden an freier Luft getrocknet, bis sie nicht mehr unter sich, noch mit der Papierunterlage zusammenkleben. Dieselben sind nun beinahe ganz reine krystallisirte Kleesäure ($HO . C_2 O_3$, 2 aq.) und dienen in diesem Zustande in der Alkalimetrie. Von den Krystallen wägt man sich 63 Grm. = 1 Aeq. in Grammen ausgedrückt ab und bringt sie, auf Glanzpapier gelegt, sorgfältig in eine Literflasche, wie sie Mohr sich selber aus Kolben mit engem Halse und flachem Boden durch Einfüllen eines Liter Wasser von 17°,5 C. (14° R.), Horizontalstellen und Markiren des Flüssigkeitsniveaus am Flaschenhals herstellt. In dieselbe Flasche giesst er nicht ganz einen Liter destillirtes Wasser, schüttelt, damit die Kleesäure sich löse, gut durch und tröpfelt aus einer Pipette destillirtes Wasser bis zur Litremarke nach. Diese Normalsäure bewahrt er in wohl verschlossenen Flaschen mit rother, die Normalnatronlösung in solchen mit blauen Etiquetten, um die Möglichkeit einer Verwechslung vorzubeugen, auf.

b) Die Normalnatronlösung. Das Ammoniak wurde häufig

schon behufs der Acidimetrie als Normalflüssigkeit vorgeschlagen; wegen seiner Flüchtigkeit und daher rührender Schwierigkeit, seinen Titre zu erhalten, verwirft es Mohr, ebenso wie das kohlensaure Natron, das, obzwar leicht rein zu erhalten und zur Herstellung von titrirten Lösungen ganz brauchbar, die oben erwähnte Unannehmlichkeit zeigt, durch die frei werdende Kohlensäure das Lackmuspigment nur ins Weinrothe und nicht sogleich ins Blaue zu nüanciren.

Die Normal-Natronlösung stellt Mohr nun in der früher beschriebenen Weise (S. 143 d. Bandes) dar; wie dabei erwähnt, ist es wesentlich, die Aetzlauge auch durch die angegebene Vorrichtung (S. 144 und Fig. 30) vor dem Anziehen von Kohlensäure zu bewahren.

Die Lackmustinctur wird von Mohr allen anderen Reagentien, die zur Erkennung des Uebergangs aus dem sauren Zustande in den alkalischen und umgekehrt bei den hier vorkommenden Flüssigkeiten vorgeschlagen wurden, vorgezogen, so der Fernambuktinctur, der Lösung von saurem gallussauren Eisenoxyd, von Kupferoxyd-Ammoniak u. s. w. Die Lackmustinctur wird bereitet aus 1 Thl. Lackmus, 6 Thln. Wasser, Kochen, Erkalten, Filtriren, Zusatz von 1 Thl. starkem Weingeist und Stehenlassen in nicht ganz gefüllten und unverschlossenen Flaschen. Nur bei abgesperrter Luft verdirbt die Lackmustinctur leicht, und erlangt, sobald man Luft zulässt, ihre Farbe wieder, dies Verhalten veranlasste Mohr, diese Farblösung ganz offen aufzubewahren. Da sie immer etwas freies Alkali hält, wird sie vorsichtig neutralisirt, was mit wenig freier Säure (nicht Schwefelsäure oder Oxalsäure wegen gewisser Anwendungen auf Bestimmung alkalischer Erden, die Mohr in den Kreis der volumetrischen Analyse zieht, sondern Essigsäure oder Salpetersäure) geschieht. Oder wenn man will kann man auch durch vorsichtigen Zusatz von etwas Salmiak und Kochen bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung die Lösung neutral und empfindlicher machen; auch vom Salmiak ist jeder Ueberschuss zu vermeiden.

Die Ausführung der Titriranalyse zerfällt in die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehalts der in Frage stehenden alkalischen Substanzen und in der Bestimmung des Alkaligehalts.

Man wägt 3 bis 4 Grm. der Substanz (in Stücken aus verschiedenen Stellen des Fasses, wenn Potasche oder Soda zu bestimmen sind) in einem tarirten Platintiegel, bringt ihn auf der Spirituslampe zum Glühen, lässt unter einer Glasglocke über Chlorcalcium erkalten, bestimmt durch neues Wägen den dem verlorenen Wasser gleichkommenden Gewichtsverlust und notirt diesen in Procente umgerechnet.

Die Mengen, die zur Probe zu nehmen sind, richten sich 1) nach der Art des Alkalis, das man zu bestimmen hat, 2) nach der Verbindung, deren Procentgehalt in der zu prüfenden Substanz man zu erfahren wünscht. Es gilt hierüber genau das Nämliche, was oben bei Besprechung einer verbesserten Methode der Titrestellung der Probeschwefelsäure (S. 512) gesagt ward, denn in 1 Liter der Mohr'schen Probeoxalsäure ist 1 Aequivalent, in Grammen ausgedrückt, enthalten, wie oben in 1 Liter der Probeschwefelsäure ein Aequivalent enthalten ist. Von Mohr's Probesäure soll auch $^1/_{10}$ Liter zum Versuch genommen werden, daher $^1/_{10}$ Aequivalent, oder ein in Decigrammen gedachtes Aequivalent der betreffenden alkalischen Substanzen zu dem Versuch genommen werden muss.

Daraus ergiebt sich, dass man

Potasche abwägt .	3,91 Grm.	4,71 Grm.	5,61 Grm.	6,91 Grm.
um den Procentgehalt zu suchen an	K	KO	KO.HO	$KO.CO_2$
und Soda. . . .	2,3 Grm.	3,1 Grm.	4,0 Grm.	5,3 Grm.
um zu suchen den Procentgehalt an	Na	NaO	NaO.HO	$NaO.CO_2$.

Die Substanz wird in einer Kochflasche gelöst, ist die Lösung trübe, so wird sie filtrirt, das Waschwasser der Lösung beigemischt und 1 bis 2 C C. Lackmustinctur zugefügt. In eine Bürette, am besten in eine Quetschhahnbürette (s. Analyse, volumetrische) giesst man Normalsäure und zwar genau bis zum obersten Theilstrich. Um dies bei der Quetschhahnbürette zu erreichen, muss etwas über diese Marke gefüllt, dann der Hahn einen Augenblick geöffnet werden, damit sich das Kautschukrohr ebenfalls anfüllen könne. Man lässt, nachdem dies erfolgt ist, durch vorsichtiges Oeffnen des Hahns die Flüssigkeit allmälig bis zu dem gedachten Punkte sinken, und stellt jetzt erst das Kochglas mit der Lösung der alkalischen Substanz unter die Bürette. Die Säure wird nun in vollem Strahl in die alkalische Flüssigkeit auslaufen gelassen, wobei jedoch zu sorgen, dass sie durch Kohlensäureentwickelung nicht überschäume. Erst wenn die Lösung ganz zwiebelroth geworden, hört man mit Zugiessen von Säure auf, setzt die Kochflasche auf eine Weingeistflamme und erhitzt sie unter öfterem Schütteln bis zum Kochen. Weicht hierdurch die Röthung der wiederkehrenden blauen Farbe, so wird aufs Neue Säure zugesetzt, und erst dann nicht mehr, wenn die heisse Flüssigkeit roth bleibt. Gut ist es, worauf Mohr aufmerksam macht, die Bürette noch etwas weiter bis zum nächsten Zehnerstrich auslaufen zu lassen, weil die Zehnerabtheilungen direct durch Füllung markirt sind, die dazwischen liegenden Grade nur durch die Eintheilung mittelst der Theilmaschine. Nun kommt zur Vollendung der Probe die Aetznatronflüssigkeit in die mit Säure übersättigte Lösung, um den Ueberschuss der Säure zu ermitteln. Hierzu kann eine 10 CC. fassende und in $^1/_{10}$ CC. eingetheilte Pipette dienen. Man füllt diese durch Ansaugen, schliesst mit dem feuchten Finger oben, lässt von der Lauge in die Normalnatronflasche zurückfliessen, bis die Flüssigkeit auf 0 steht, hält die Pipette über das Gefäss, welches die alkalische Substanz enthält, schüttelt letzteres während des Zutropfens der Normalnatronlösung, und hält mit dem jedenfalls sehr langsam zu bewerkstelligenden Zutropfen ein, wenn oben die Rückkehr in die blaue Farbe eingetreten ist. Normalnatron und Normalsäure sind, wie angegeben, auf gleichen Titre gebracht, daher sind die gebrauchten Cubikcentimeter Normalnatronlösung nur von jenen der Normalsäure abzuziehen und der Rest giebt aus den oben entwickelten Gründen die Procente an dem gesuchten Alkali oder kohlensauren Alkali.

Auch bei diesem verbesserten Verfahren sind natürlicherweise die oben berührten Fehlerquellen nicht ausgeschlossen und es gilt für dasselbe, was zur Vermeidung von falschen Folgerungen aus den unmittelbaren Messungsversuchen am Schlusse des Artikels gesagt ist.

Es sind ausser Potasche und Soda noch andere alkalische und alkalisch erdige Substanzen, die der Mohr'schen Prüfungsmethode unterworfen werden können, und es sind noch die Modificationen der Arbeiten zu beschreiben, die zu diesem Zwecke nöthig werden.

Aetzlaugen z. B. enthalten sehr häufig etwas kohlensaures Alkali, und zur Kenntniss ihres Gehaltes wird die Kenntniss der Menge kohlensauren Alkalis erfordert.

Man misst, um diese zu ermitteln, ein gewisses Volum der Lauge mittelst einer genau graduirten Pipette in ein Gläschen, und wägt die Flüssigkeit in dem tarirten Gläschen ab. Durch Division der Anzahl zum Versuch genommener Cubikcentimeter Lauge in das Gewicht (nach Grammen) erhält man das specifische Gewicht der Lauge. Eine solche Bestimmung des specifischen Gewichts bietet den Vortheil, dass man bei etwa nothwendig gewordener Wiederholung des Versuchs nicht mehr der Wage bedarf, sondern aus dem Volum derselben das Gewicht bestimmen kann. Die Lauge (5 bis 10 CC.) füllt man in ein Glas, das etwa 300 CC. fasst, setzt Chlorbariumlösung zu und füllt auf bis zur Null-Marke, man schüttelt nun und filtrirt möglichst schnell von dem Niederschlag ab, der kohlensaurer Baryt ist, und sich nur bildet, wenn die Aetzlauge kohlensaures Alkali enthielt. Im Filtrat wird der Aetzbaryt bestimmt. Man misst 100 CC. (also $^1/_3$ der ganzen Flüssigkeit) ab und titrirt mit Normalkleesäure und rückwärts mit Normalnatronlösung. Da nur $^1/_3$ von der ursprünglichen 300 CC. haltenden Lösung zu diesem Versuch genommen wurde, so ist, um die ganze Menge des Alkalis zu finden, die Anzahl von Cubikcentimetern verbrauchter Säure mit 3, und das Product mit dem Aequivalent des Alkali in Milligrammen gedacht, zu multipliciren. Ein zweiter Versuch wird mit der Lauge ohne Dazwischenkunft des Chlorbarium gemacht, also alles Alkali, kaustisches und kohlensaures, bestimmt. Durch Abzug des erst gewonnenen Resultates von dem zweiten erfährt man die Menge des Alkalis, die als kohlensaures sich in der Lauge befand.

Aetzammoniak. Man nimmt von der zu prüfenden Flüssigkeit 10 CC. mit der Pipette und bestimmt, wie oben für die Aetzlauge angegeben worden, das absolute Gewicht derselben, um das specifische Gewicht zu erfahren. Die in ein Glas gebrachte Flüssigkeit wird nun aus der Bürette mit Probesäure versetzt, bis die mit 1 CC. Lackmustinctur blau gemachte Flüssigkeit eben violett wird. Das Rückwärtstitriren einer mit Säure übersättigten Ammoniaklösung mit der Normalnatronlösung findet Mohr schwierig, weil Ammoniaksalze, auch ganz neutrale, die Lackmustinctur violett färben. Die Cubikcentimeter verbrauchter Normalsäure mit dem Aequivalent des Ammoniaks (17) in Milligrammen gedacht, vermehrt, liefert die absolute Menge des Ammoniaks in den 10 CC. der Aetzammoniaklösung, oder in dem durch Wägen gefundenen Gewicht dieser Flüssigkeit.

Den Ammoniakgehalt in Ammoniaksalzen bestimmt Mohr durch Austreiben des Ammoniaks mit einem Ueberschuss seiner Normalnatronlauge und Titriren der zum Theil an die Säure des Ammoniaksalzes gebundenen Natronlösung. Dass vorher genau ermittelt sein muss, dass das Ammoniaksalz neutral ist, und dass hier nicht von kohlensauren Salzen die Rede sein kann, versteht sich von selbst. Auch bedarf es keiner besonderen Erwähnung, dass man sich genau zu verlässigen habe, ob alles Ammoniak ausgetrieben sei, zu welchem Zweck Mohr empfiehlt, auf die Kochflasche, die das Ammoniaksalz und die Normalnatronlösung enthält, einen durchbohrten Kork mit spitz ausgezogener Glasröhre zu setzen, und nach einiger Zeit des Kochens ein mit salpetersaurer Quecksilberoxydullösung getränktes Papier über die

Mündung des Röhrchens zu halten, an dessen Unverändertbleiben oder Schwarzwerden man entnehmen kann, ob noch Ammoniakdämpfe entweichen.

Alkalische Erden. Mohr hat die Volumanalyse auch auf diese Körper ausgedehnt. Die Normaloxalsäure lässt sich zu dieser Anwendung nicht gebrauchen, da sie schwerlösliche Salze giebt, welche die basischen Körper oder ihre kohlensauren Salze umhüllen, und deren Löslichkeit hindern. Die Salpetersäure dagegen giebt eine zu diesen Zwecken ganz geeignete Normalsäure ab. Die Titrestellung der Salpetersäure wird vorgenommen durch Verdünnen einer chlorfreien Salpetersäure mit destillirtem Wasser, bis sie farblos erscheint, Kochen derselben während einiger Zeit, bis alle anderen Oxydationsstufen des Stickstoffs ausser Salpetersäure entwichen sind. Man kann auf diese Weise sich eine Salpetersäure herstellen, welche sich mit Jodkalium, ohne eine Färbung zu bewirken, mischen lässt. Ihre Stärke wird ermittelt durch kohlensauren Baryt, den man aus eisen-, kalk- und strontianfreiem Chlorbarium durch Fällung mit Ammoniak haltender Lösung von kohlensaurem Ammoniak, vollständiges Auswaschen, Trocknen und Erhitzen bereitet und in einem wohlgetrockneten Glase aufbewahrt. Von diesem Salze werden einige Gramme abgewogen, in einer Kochflasche mit der verdünnten Salpetersäure übergossen, so dass von dieser einiger Ueberschuss da ist, und bis zum gänzlichen Austreiben aller Kohlensäure vorsichtig erwärmt. Die Lösung wird nun rückwärts mit Normalnatronlösung titrirt, bis in der vorher mit Lackmustinctur versetzten und durch Salpetersäure gerötheten Lösung wieder die blaue Farbe eintritt. Man erfährt so, wenn das Volum der Salpetersäure die anfänglich zu dem Barytsalz gebracht worden, bekannt ist, die Anzahl Cubikcentimeter derselben, welche zur Sättigung der abgewogenen Menge kohlensauren Baryts erfordert wurden. Die Verdünnung derselben zur Herstellung des richtigen Titre wird nach Maassgabe folgender Proportion vorgenommen. Ein in Grammen ausgedrücktes Aequivalent kohlensauren Baryts, d. i. 98,59 Grm. braucht nach Analogie der übrigen Mohr'schen Titres der Normallösungen 1 Litre Salpetersäure, wie viel Salpetersäure sollte zur Sättigung der im beschriebenen Versuch gebrauchten Menge kohlensauren Baryts, z. B. 3 Grm. nöthig sein?

$$98{,}59 : 1000 = 3 : x.$$

x giebt die Anzahl der Cubikcentimeter, die bei richtigem Titre der Säure nöthig gewesen sein würden; brauchte man aber nur $^1/_2$ oder $^3/_4$ davon, so ist mit $^1/_2$ oder $^1/_4$ Wasser zu verdünnen und durch einen neuen ähnlichen Versuch die Richtigkeit des Titre zu ermitteln, der 54 Grm. wasserfreier Salpetersäure entsprechen soll.

Die Art, wie Mohr die volumetrische Analyse auf Bestimmung der alkalischen Erden anwendet, ist nun die: Aetzbaryt oder kohlensaurer Baryt werden direct mit Normalsalpetersäure und rückwärts mit Normalnatronlösung titrirt, lösliche Barytsalze können durch Fällen mit kohlensaurem Ammoniak und Auswaschen zuerst in kohlensauren Baryt umgewandelt und als solcher titrirt werden. Kohlensaurer Kalk oder Kalkstein wird auf gleiche Weise auf seinen Gehalt an kohlensaurer Kalkerde durch Salpetersäure und Normalnatronlösung abtitrirt. Das Verfahren selbst ist ganz dasselbe, welches zur Titrestellung der Normalsalpetersäure mittelst kohlensauren Baryts beschrieben wurde.

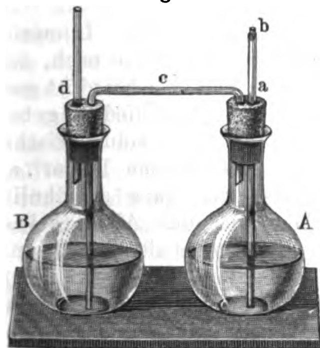
Die Rechnungen sind überall dieselben: die Anzahl von Cubikcentimeter Normalsäure, die (nach Abzug der Normalnatronlösung) gebraucht wurde, wird mit dem in Milligrammen ausgedrückten Aequivalent der alkalischen Erdbasen multiplicirt, und das Product giebt die absolute Menge dieser Basen (vorausgesetzt, dass nicht Gemenge mit anderen ähnlich sich verhaltenden vorhanden sind) in den zu der Probe genommenen Quantitäten der Substanzen, woraus sich leicht der Procentgehalt berechnen lässt.

Will und Fresenius haben im Jahr 1843 eine Methode der Werthbestimmung der Potasche, Soda, Aschen u. s. w. veröffentlicht, welche abweichend von allem oben Gesagten auf der Ermittelung des Kohlensäureverlustes beruht, der sich ergiebt, wenn diese rohen alkalischen Producte mit einer stärkeren Säure übergossen werden. Es wird hierbei angenommen, dass das den Werth des rohen alkalischen Productes Bestimmende sein Gehalt an reinem kohlensauren Alkali sei, und vorausgesetzt oder durch vorgängige Behandlung bewirkt, dass weder Alkalihydrat noch doppelt-kohlensaures Alkali vorhanden sei, so dass einem Aequivalent ausgetriebener Kohlensäure ein Aequivalent Alkali entspricht. Gleichzeitig muss einerseits gesorgt werden, dass nicht andere flüchtige Säuren vorhanden sind, die, durch den Versuch ausgetrieben, als Kohlensäure in Rechnung gebracht werden könnten, und andererseits, dass nicht die Kohlensäure, die sich in den rohen Substanzen an andere werthlose Basen, z. B. Kalk, gebunden findet, mit ausgetrieben werde und Veranlassung zur unrichtigen Annahme eines höheren Alkaligehaltes giebt.

Der Apparat, dessen sich Will und Fresenius bedienen, und an dem seit der Bekanntwerdung ihrer Methode mannigfache, jedoch nicht sehr wesentliche Veränderungen vorgeschlagen wurden, ist folgender.

A und *B* sind zwei Kölbchen mit möglichst runder Wandung und starkem Rande. Jedes hat einen doppelt durchbohrten Kork, in denen luftdicht eingepasst sind zwei Glasröhren, und zwar in den Kork von *A* eine gerade Röhre, bis zum Boden von *A* reichend, neben einer in doppeltem rechten Winkel gebogenen *c*, die in *A* dicht unter dem Kork mündet, aber auch durch den Kork von *B* gesteckt ist und dort bis zum Boden der Flasche reicht. Auf dem Korke von *B* steckt ein zweites gerades Röhrchen, gerade unter dem Kork abgeschnitten. Die Kölbchen stehen möglichst nahe bei einander, *A* soll etwa 5 Loth, *B* etwas weniger Wasser fassen. *B* ist bis zur Hälfte des Bauches mit englischer Schwefelsäure gefüllt. In *A* kommt die Potaschen- oder Sodaprobe und dazu etwas Wasser. Die obere Mündung des Röhrchens *a* wird mit einem Wachspfropf *b* verstopft. Es ist die Potaschen- oder Sodaprobe für sich allein abgewogen, sodann ist vom ganzen gefüllten Apparat das Gewicht bestimmt worden. Wenn man mit dem Munde an der Röhre die Luft ansaugt, so verdünnt sich die Luft in *B* und ebenso in *A*, und man sieht Luftblasen durch *c* aus *A* nach *B* treten.

Fig. 34.



Mit dem Aufhören des Ansaugens tritt Luft in *B* ein und drängt eine der Verdünnung der Luft in *A* entsprechende Menge Schwefelsäure von *B* nach *A* zu dem Alkali, das zerlegt wird und seine Kohlensäure verliert, die durch *c* nach *B* entweicht und in der Schwefelsäure die etwa mitgerissene Feuchtigkeit zurücklässt. Hat nach mehrmaligem Wiederholen des Ansaugens die Gasentwickelung aufgehört, so wird der Wachspfropf *b* entfernt und bei *d* durch den ganzen Apparat hindurch Luft angesaugt, um die im Apparat gebliebene Kohlensäure durch Luft zu ersetzen, der Apparat erkalten gelassen und so mit dem abgenommenen Wachspfropf *b* auf die Wage gebracht; was er jetzt weniger wiegt als vorher, ist das Gewicht der ausgetriebenen Kohlensäure. Die Mengen von Potasche und Soda werden so gewählt, dass die Centigramme ausgetriebener Kohlensäure den Procenten an kohlensaurem Kali oder Natron entsprechen:

69,1 Thle. (1 Aeq.) reines kohlensaures Kali liefern 22 Kohlensäure
53 „ (1 Aeq.) „ „ Natron „ 22

Daher werden 100 Kohlensäure 314 Thln. kohlensauren Kalis und
242 „ „ Natrons entsprechen, oder was dasselbe ist, 3,14 Grm. reines kohlensaures Kali oder 2,42 Grm. kohlensaures Natron werden 1,00 Grm. Kohlensäure enthalten und bei dem Versuche, wie er beschrieben wurde, entwickeln. Ein in den zuletzt genannten Quantitäten zum Versuch genommenes Salz, das z. B. 10 Proc. anderer nicht Kohlensäure entwickelnder Salze enthält, wird auch 10 Proc. Kohlensäure weniger, also nur 0,9 Grm. entwickeln; diese Gewichtsmengen werden daher diejenigen sein, die als Resultat des Versuchs unmittelbar den Ausdruck in Procenten des Gehaltes an kohlensaurem Alkali liefern.

Mohr findet, dass diese sinnreiche Methode an Schärfe der Titrirmethode um Vieles nachstehe, und schreibt das der Schwierigkeit der Abwägung so voluminöser Apparate wie die beiden Flaschen zu, da diese, während des Versuchs eine höhere Temperatur annehmend, nicht genau wieder beim Erkalten dieselbe Menge von Feuchtigkeit auf ihrer Oberfläche verdichten, die vor dem Versuche daran haftete. Immerhin steht sie durch einen Umstand den volumetrischen Methoden nach, dass sie mehrere Wägungen und zwar auf Wagen erfordert, die bei nicht ganz geringer Belastung noch ziemlich geringe Gewichtsunterschiede angeben.

Allen diesen Werthbestimmungsmethoden, den volumetrischen wie den Will-Fresenius'schen, haftet der gemeinsame Fehler an, dass mehrere in den rohen alkalischen Substanzen ganz gewöhnlich vorkommende Beimengungen ebenso wirken wie das Alkali selbst, dessen Gehalt man sucht, und den gesuchten Procentgehalt zu hoch ausfallen lassen.

Eine der wichtigsten dieser Fehlerquellen ist die Beimengung der wohlfeilen Soda zu Potasche. Aequivalente Mengen der beiden kohlensauren Alkalien müssen nach jeder dieser Methode ganz die gleichen Resultate geben, ohne dass doch diese Substanzen einen gleichen Handelswerth haben.

Es sind mehrere Vorschläge gemacht worden, um den Natrongehalt in Kalisalzen zum Behuf der Werthbestimmung der letzteren zu ermitteln. Diese Verfahren sind aber sämmtlich nicht so einfach, dass sie mit Fug können in die Reihe der Bestimmungsmethoden gezählt werden, die in technischen Laboratorien leicht ausführbar sind. Sie finden

sich sämmtlich angeführt am Schluss des Artikels Alkalien, Bestimmung und Trennung (S. 443 u. folg.), wohin verwiesen werden muss.

Ein Gehalt von Aetzkali in dem rohen kohlensauren Salz, z. B. in amerikanischer Potasche, soll sich zuweilen zeigen; da seine Wirkungsweise derjenigen des kohlensauren Kalis sowohl in den technischen Anwendungen als in der volumetrischen Probe gleich ist, bedarf es für diese Art der Untersuchung keiner besonderen Ermittelung des kaustischen Alkalis. Dagegen bei der Will-Fresenius'schen Methode kann es ziemliche Fehler veranlassen, da nicht eine ihm äquivalente Menge Kohlensäure ausgetrieben wird, wenn man es nicht vorher in kohlensaures Salz umwandelt. Dies lässt sich jedoch leicht erreichen durch Erhitzen des rohen Products mit $^1/_3$ bis $^1/_2$ seines Gewichtes kohlensauren Ammoniaks, das seine Kohlensäure zurücklässt; bei dieser Operation thut man gut, die 3- bis 4fache Menge ausgeglühten reinen Quarzsandes vor dem Glühen mit dem kohlensauren Ammoniak zuzusetzen, damit die Masse nicht zusammenbacke und spritze. Die Bestimmung der Menge des kaustischen Alkalis für sich lässt sich nach Will-Fresenius'scher Methode vornehmen durch einen zweiten Versuch ohne Mengung und Glühen mit kohlensaurem Ammoniak und Abziehen des Resultates von dem des anderen Versuchs. Wie die Bestimmung des Aetzkalis nach Mohr's Methode vor sich gehen könne, ist oben angegeben worden, wo vom Umgekehrten der Bestimmung des kohlensauren Alkalis in einer Aetzlauge die Rede war.

Kieselsaures Kali. Zuweilen in Potasche vorkommend, bedingt in der volumetrischen Probe insofern einen Fehler, als es, weil die Kieselsäure sich gerade so wie die Kohlensäure in dem Versuch verhält, für kohlensaures Alkali in Rechnung kommt; bei der Will-Fresenius'schen Methode ist es ohne Einfluss. Da aber das kieselsaure Kali auch in der Anwendung, z. B. beim Seifensieden, eine dem kohlensauren Kali ganz analoge Rolle spielt, ist der Fehler, den es bei der volumetrischen Probe veranlasst, leicht zu übersehen.

Schwefligsaure und unterschwefligsaure Alkalien können sowohl in der Maass- als Gewichtsanalyse Fehler veranlassen, weil in dem ersteren Fall die Salze zerlegt und von der Basis eine entsprechende Menge Normalprobesäure aufgenommen wird, im anderen, weil die schweflige Säure entweicht, die als Kohlensäure in Rechnung kommt. Man kann diese Fehler beseitigen durch Zusatz von wenig chlorsaurem Kali zur trockenen Probe und Glühen damit, ehe man die Lösung vornimmt, wodurch diese Salze in schwefelsaure Salze umgewandelt werden, als welche sie auf das Resultat des Versuchs nicht mehr einwirken können. Will und Fresenius setzen in diesem Fall zu der in dem Kolben befindlichen Probe vor dem Versuche eine Messerspitze von neutralem chromsauren Kali.

Schwefelkalium in Potasche oder Schwefelnatrium in Soda verhalten sich ähnlich und werden durch die nämlichen Mittel unschädlich gemacht.

Kohlensaure alkalische Erden werden, wenn sie den der Untersuchung unterworfenen Substanzen beigemengt bleiben, sowohl Probesäure binden als Kohlensäure entwickeln, daher in beiderlei Untersuchungsmethoden Störungen des Resultats veranlassen müssen. Ihre Beseitigung ist jedoch leicht, da sie unlöslich sind und durch Filtriren aus der Flüssigkeit zurückgehalten werden können. *By.*

Alkalisiren, Alkalisirung. Diese nicht mehr gebräuchlichen Ausdrücke, welche bedeuten: einem Körper die Eigenschaft eines Alkalis ertheilen, beziehen sich auf die Umwandlung nicht alkalischer Verbindungen in alkalische; z. B. des Weinsteins durch Glühen in kohlensaures Alkali, des kohlensauren Kalks durch Brennen in Aetzkalk u. s. w.; der Weinstein, der kohlensaure Kalk sind hier „alkalisirt".

(J. L.) Fe.

Alkalit. Unter diesem Namen hat Breithaupt Nephelin, Sodalith, Hauyn, Lasurstein und Ittnerit als besondere Mineralgruppen zusammengestellt. *Th. S.*

Alkalität, Alkalinität. Man nahm früher an, dass die Basen um so mehr Alkalität hätten, je mehr sie bei gleichem Gewicht gegenüber von anderen Basen Säuren zu sättigen im Stande seien, oder je weniger davon nöthig war, um ein bestimmtes Quantum einer Säure zu sättigen; mit anderen Worten, man schloss, dass die Basen um so stärker seien, je kleiner ihr Atomgewicht. Jetzt ist es erwiesen, dass die quantitative Sättigungsfähigkeit der Basen von anderen Bedingungen abhängt, und bezeichnet mit dem Namen der Alkalinität überhaupt nur die Eigenschaft der Körper, Pflanzenfarben in bestimmter Weise zu verändern, und Säuren zu neutralisiren (s. Verwandtschaftsgrösse). *(J. L.) Fe.*

Alkaloide. Unter der Bezeichnung Alkaloide versteht man die organischen Salzbasen, organische stickstoffhaltige Verbindungen von mehr oder weniger entschiedenem basischen Charakter, die sich nach der Weise der anorganischen Basen mit Säuren zu Salzen vereinigen. Man hat zwischen Alkaloid und Subalkaloid unterschieden, und unter letzterem Namen diejenigen Basen verstanden, die sich wohl mit Säuren verbinden, aber sie nicht vollkommen neutralisiren, und auf Pflanzenfarben keine Wirkung äussern, während die starken organischen Basen oder eigentlichen Alkaloide die Säuren vollkommen neutralisiren, und in wässeriger oder weingeistiger Lösung Lackmus, durch Säuren geröthet, bläuen, und Curcuma bräunen, sich sonach den Alkalien sehr ähnlich verhalten. Daher auch der Name Alkaloid. Sie stehen alle in sehr naher Beziehung zum Ammoniak, dessen Salzen die ihrigen im Typus gleichen. Viele von den Alkaloiden finden sich fertig gebildet in den Pflanzen, einige auch im Thierkörper, eine kaum übersehbare Reihe derselben kann aber künstlich dargestellt werden. Die wichtigeren im Pflanzenreiche vorkommenden sind noch nicht künstlich dargestellt. Die meisten Alkaloide des Pflanzenreichs zeichnen sich durch sehr energische arzneiliche, zum Theil giftige Wirkungen aus. Das erste Alkaloid wurde 1804 von Sertürner im Opium entdeckt. (Ueber Zusammensetzung, Constitution, Gewinnung u. s. w. siehe Basen, organische.) *G.—B.*

Alkaloide[1]), Auffindung der giftigen bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen. Die Ausmittelung von Alkaloiden in gerichtlichen Fällen, in sehr complexen Untersuchungsob-

---

[1]) Literatur: Stas, Bullet. de l'acad. de méd. de Belg. T. XI, p. 304; Journ. de Pharm. et Chim. T. XXII, p. 281; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 379; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIX, S. 232. Jahrber. von Liebig u. Kopp 1851, S. 640.

jecten, und bei Gegenwart extractiver und färbender vegetabilischer oder animalischer Materien gehört zu den schwierigsten Aufgaben der analytischen Chemie, ebenso sehr wegen des Mangels hinreichend empfindlicher und charakteristischer Reactionen, und scharfer Scheidungsmethoden, als auch wegen des geringen Widerstandes, den diese Stoffe der zersetzenden Einwirkung chemischer Agentien zu leisten vermögen. Sowie bei anderen gerichtlich-chemischen Untersuchungen genügt es auch hier nicht, durch gewisse Reactionen, das Vorhandensein des Giftes zu erschliessen, sondern es ist die Isolirung und Darstellung des Giftes in Substanz die Aufgabe, deren Lösung erfordert wird.

Die Alkaloide, welche als Gifte Anwendung finden können, und daher bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen vorzugsweise in Betracht kommen, sind entweder flüchtige, wie Nicotin und Coniin, oder nicht flüchtige: Morphin, Strychnin, Brucin, Veratrin und ähnliche. In den meisten Fällen dürften durch die Verhältnisse bestimmte Anhaltspunkte für die Richtung der chemischen Untersuchung, und über die muthmaassliche Natur des Giftes dargeboten sein, und so dürften auch häufig dann, wenn ermittelt ist, dass das in Anwendung gekommene Gift ein organisches gewesen, Momente vorliegen, welche vermuthen lassen, ob dieses Gift ein Alkaloid war oder solche enthält. Die unter dem Namen Process Bocarmé in weiten Kreisen bekannt gewordene Cause célèbre veranlasste Stas, die Ermittelung eines sicheren Verfahrens zur Isolirung der Alkoloide aus organischen Gemengen und animalischen Substanzen sich zur wissenschaftlichen Aufgabe su setzen, und wir verdanken ihm gegenwärtig in der That eine treffliche Anleitung zur Ermittelung der Alkoloide bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen. Sein Verfahren gründet sich darauf, dass die Alkaloide saure Salze bilden, die sowohl in Wasser als in Weingeist löslich sind, und dass die aus dieser Lösung durch Alkalien in Freiheit gesetzten Basen durch Schütteln mit einer hinreichenden Menge von Aether von lezterem aufgenommen werden. Stas betrachtet es als gewiss, dass sich nach seinem Verfahren nicht nur die Anwesenheit, sondern auch die Art einer organischen Base jedesmal feststellen lasse, sobald es sich um eine solche handelt, deren chemische Eigenschaften überhaupt genauer bekannt sind. Für bestimmt nachweisbar hält er Coniin, Nicotin, Anilin, Picolin, Petinin, Morphin, Codein, Narcotin, Strychnin, Brucin, Veratrin, Colchicin, Delphinin, Emetin, Solanin, Aconitin, Atropin, Hyoscyamin; für diejenigen unter diesen Basen, welche vielleicht in einer Untersuchung nicht genau erkannt werden können, lässt sich, nach Stas, doch wenigstens feststellen, welcher Pflanzenfamilie sie angehören. Indem wir in Nachstehendem die Stas'che Methode in ihren wesentlichen Grundzügen mittheilen, bemerken wir, dass nach oft wiederholten Versuchen, die Otto [1]) angestellt hat, das Verfahren von Stas sich bewährt, wenn es sich um die Nachweisung flüchtiger Alkaloide handelt, dass ferner dadurch Strychnin und Veratrin sich nachweisen lassen, dass aber zur Nachweisung des Morphins und einiger anderer Alkaloide, das Verfahren zweckmässig in einer weiter unten anzugebenden Weise zu modificiren sei. Das Verfahren von Stas ist folgendes:

Ist eine organische Base in dem Inhalte des Magens, oder der Gedärme aufzusuchen, so versetzt man die zu untersuchenden Substan-

[1]) J. Otto, Anleitung zur Ausmittelung der Gifte. Braunschweig 1856.

zen mit dem doppelten Gewichte reinen und möglichst starken Weingeistes, setzt dann, je nach der Menge und dem Zustande der zu untersuchenden Substanz $1/2$ bis 2 Grm. (8 bis 32 Gran) Weinsäure oder Oxalsäure (am besten erstere) zu, und erwärmt die Mischung in einem Kolben auf 70° bis 75°C. (Sind ganze Organe: z. B. Lunge, Leber u. s. w. zu untersuchen, so hat man dieselben zuerst möglichst fein zu zertheilen, mit Weingeist angerührt auszudrücken, und mit Weingeist zu erschöpfen, und im Uebrigen wie oben zu verfahren.) Nach dem Erkalten wird filtrirt, der Rückstand mit starkem Weingeist ausgewaschen und der weingeistige Auszug bei einer 35° C. nicht übersteigenden Temperatur in raschem Luftstrome, oder noch besser im Vacuum verdunstet.

Enthält der bei dem Verdunsten des Weingeistes bleibende Rückstand Fette oder andere unlösliche Substanzen, so filtrirt man abermals durch ein mit destillirtem Wasser benetztes Filter, verdampft das Filtrat im Vacuum oder über Schwefelsäure bis nahe zur Trockne, und erschöpft hierauf den Rückstand mit kaltem absoluten Alkohol. Der alkoholische Auszug wird abermals an der Luft oder im luftleeren Raume verdampft, und der zurückbleibende saure Rückstand in möglichst wenig Wasser gelöst. Zur wässerigen Lösung setzt man nach und nach reines gepulvertes zweifach- kohlensaures Natron oder Kali hinzu, bis die Entwickelung von Kohlensäure beendigt ist. Die neutralisirte Flüssigkeit wird dann mit dem vier- bis fünffachen Volumen reinen Aethers geschüttelt. Man lässt absetzen, bis die ätherische Schicht sich vollständig geklärt hat, hebt eine kleine Menge der letzteren in ein Glasschälchen ab und überlässt sie an einem sehr trockenen Orte der freiwilligen Verdunstung. Besonders zu bemerken ist, dass es wichtig erscheint, reinen rectificirten, weinölfreien Aether anzuwenden.

Nun sind zwei Fälle möglich: das in der zu untersuchenden Substanz enthaltene Alkaloid ist flüssig und flüchtig, oder es ist fest und nicht flüchtig.

A) Aufsuchung eines flüssigen und flüchtigen Alkaloids. Wenn ein flüssiges und flüchtiges Alkaloid vorhanden ist, bleiben bei dem Verdampfen des Aethers auf der inneren Wandung der Glasschale schwache flüssige Streifen, die langsam auf dem Boden der Schale zusammenfliessen. In diesem Falle verursacht ferner schon die Wärme der Hand die Entwickelung eines unangenehmen Geruchs, der je nach der Art der vorhandenen Base, mehr oder weniger stechend, erstickend und Husten erregend ist. Es zeigt sich mit einem Worte der Geruch eines flüchtigen Alkaloids, etwas verdeckt durch einen animalischen Geruch. Beobachtet man diese Anzeichen von dem Vorhandensein einer flüchtigen Base, so setzt man zu dem Inhalt der Flasche, aus der man die kleine ätherische Probe herausgenommen hat, 1 bis 2 CC. einer starken Lösung von Aetzkali oder Aetznatron, und schüttelt das Gemenge abermals tüchtig. Nach hinlänglicher Ruhe decantirt man den Aether, erschöpft den Rückstand durch drei- bis viermal wiederholtes Schütteln mit Aether, und vereinigt die so gewonnenen ätherischen Flüssigkeiten. In letztere, welche nun das Alkaloid gelöst enthalten, bringt man 1 bis 2 CC. Wasser, das mit $1/5$ seines Gewichts an reiner Schwefelsäure angesäuert ist, schüttelt einige Zeit und lässt dann ruhig stehen; man giesst hierauf die überstehende ätherische

Schicht ab, und wäscht die untere Schicht mit einer neuen Menge Aether. Da die schwefelsauren Salze von Ammoniak, Nicotin, Anilin, Chinolin, Picolin und Petinin in Aether ganz unlöslich sind, so befinden sich nun in der mit Schwefelsäure angesäuerten wässerigen Flüssigkeit der unteren Schicht in einem kleinen Volumen die Alkaloide als schwefelsaure Salze. In den Aether sind alle thierischen Substanzen übergegangen, welche er dem Gemenge entzog, zugleich aber kann derselbe auch eine kleine Menge schwefelsaures Coniin, da dieses in Aether nicht ganz unlöslich ist, enthalten, aber die grössere Menge bleibt stets in dem angesäuerten Wasser enthalten. Beim freiwilligen Verdunsten der Aetherlösung bleibt eine geringe Menge eines gelben Rückstandes von unangenehmem thierischen Geruche.

Um das in der wässerigen Flüssigkeit als schwefelsaures Salz enthaltene Alkaloid abzuscheiden, versetzt man dieselbe mit Kali- oder Natronlauge, schüttelt tüchtig und behandelt mit Aether, welcher das Alkaloid und Ammoniak aufnimmt. Man überlässt die ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung bei möglichst niederer Temperatur; fast alles Ammoniak verflüchtigt sich dabei mit dem Aether, während das Alkaloid zurückbleibt. Um die letzte Spur von Ammoniak zu entfernen, bringt man das Schälchen mit dem Alkaloide auf einen Augenblick in den luftleeren Raum über Schwefelsäure, und erhält dann die reine Base mit den ihr zukommenden physikalischen und chemischen Eigenschaften, auf deren scharfe Bestimmung es nun ankommt.

Coniin wird sich durch den penetranten betäubenden Geruch sogleich von dem Nicotin unterscheiden lassen. Wegen seiner geringen Löslichkeit in Wasser schwimmt es beim Uebergiessen mit etwas Wasser als ölige Tropfen in dem Wasser, während sich das Nicotin löst. Setzt man zu dem mit etwas Wasser übergossenen Coniin tropfenweise Chlorwasser, so entsteht eine weisse Fällung. Giebt man zu dem mit etwas Wasser übergossenen, resp. darin gelösten Alkaloide Jodlösung (Jod, Wasser und ein wenig Jodkalium), so entsteht eine schwefelgelbe Fällung, auf mehr Zusatz ein brauner hydratischer Niederschlag. Goldchlorid und Platinchlorid bringen in derselben Flüssigkeit gelbe Niederschläge hervor. Neutralisirt man das Alkaloid mit Oxalsäure, so verschwindet der Geruch desselben, und auf Zusatz von Natronlauge kommt er wieder zum Vorschein (Otto). (Man vergleiche übrigens die Eigenschaften der einzelnen hierher gehörigen Alkaloide und ihre Reactionen bei den betreffenden Artikeln.)

Stas konnte auf diese Art Nicotin mit Bestimmtheit in dem Blute eines Hundes entdecken, der mit 2 CC. Nicotin, durch den Schlund eingebracht, vergiftet worden war. Er konnte an dem aus dem Blute erhaltenen Nicotin den Geruch, den Geschmack, die alkalische Reaction constatiren; er erhielt damit das Platindoppelsalz in gelben rhombischen Prismen krystallisirt, und constatirte deren Unlöslichkeit in Alkohol und Aether. Nach demselben Verfahren fand er in einer sehr alten Schierlingstinctur flüssiges und farbloses Coniin mit allen seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften, doch beobachtete er, dass, wenn eine Lösung von Coniin in Aether der freiwilligen Verdunstung überlassen wird, eine erhebliche Menge des Alkaloids mit dem Aether fortgehe.

B) Aufsuchung eines festen und nichtflüchtigen Alka-

loids. Hat sich bei dem Verdampfen der Probe der ätherischen Lösung (siehe oben) die Abwesenheit eines flüchtigen Alkaloids zu erkennen gegeben, so fügt man zu dem Inhalte des Glases, aus welchem die Probe genommen wurde, ebenfalls Aetzkali oder Aetznatron, schüttelt mit Aether, decantirt die ätherische Lösung, und erschöpft die Flüssigkeit durch wiederholte Behandlung mit Aether, der hier jedenfalls in reichlicherer Menge anzuwenden ist (Otto), weil die meisten der giftigen nichtflüchtigen Alkaloide von Aether nur wenig gelöst werden. Man verdunstet hierauf die vereinigten Aetherauszüge, wo dann bei Gegenwart eines nichtflüchtigen festen Alkaloids auf dem Glasschälchen ein fester Rückstand oder eine farblose milchichte Flüssigkeit zurückbleiben wird, in welcher feste Körper suspendirt sind. Der Geruch des Rückstandes ist animalisch, unangenehm, aber nicht stechend, er bläut ferner geröthetes Lackmuspapier bleibend.

Ist dadurch die Anwesenheit eines festen Alkaloids nachgewiesen, so muss man versuchen, es krystallisirt zu erhalten. Zu dem Ende löst man den Rückstand in einigen Tropfen Weingeist und lässt verdunsten. Meistens sind aber noch zu viel fremde Beimengungen vorhanden, als dass Krystalle entstehen könnten. Man behandelt deshalb den Rückstand mit Wasser, das durch Schwefelsäure ein wenig angesäuert ist; das Alkaloid wird als Salz gelöst, während die Verunreinigungen als fettiger Ueberzug auf dem Glase ungelöst bleiben. Die farblose klare Lösung wird abgegossen, das Schälchen mit einigen Tropfen schwefelsäurehaltigen Wassers abgewaschen, und die ganze Lösung im Vacuum oder über Schwefelsäure etwas eingedampft. Zu dem Rückstande setzt man eine sehr concentrirte Lösung von reinem kohlensauren Kali, und behandelt die Mischung mit absolutem Weingeist, welcher das Alkaloid auflöst, das schwefelsaure Kali und das überschüssig zugesetzte kohlensaure Kali aber ungelöst lässt. Die weingeistige Lösung giebt bei dem Verdunsten die organische Base krystallisirt, deren Eigenschaften nun näher zu untersuchen sind.

Das Morphin wird durch sein Verhalten gegen Eisenchlorid erkannt, nachdem man es in wenig Essigsäure oder Salzsäure gelöst hat, auch durch das Verhalten gegen Salpetersäure, gegen heisse concentrirte Schwefelsäure und chromsaures Kali. Strychnin giebt sich durch intensive Bitterkeit, durch das Verhalten gegen chromsaures Kali oder Bleisuperoxyd und Schwefelsäure, gegen rothes Blutlaugensalz und concentrirte Schwefelsäure zu erkennen; Veratrin durch sein Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure u. s. w. (Vergleiche die einzelnen Basen und ihr Verhalten in den treffenden Artikeln, sowie Otto's Anleitung zur Ausmittelung der Gifte. Braunschweig 1856, S. 89. Fresenius, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, neunte Auflage, Anhang, S. 315 u. ff. — endlich, Chemie der organischen Alkalien von Hartung-Schwarzkopf, München 1855.)

Auch das Mikroskop kann zuweilen die Natur des Alkaloids durch die Ermittelung der Krystallform feststellen helfen. Wenn man, nach Anderson [1]), eine der folgenden Basen in verdünnter Salzsäure löst, und einen Tropfen davon unter 250facher Vergrösserung mit Ammoniak oder mit Schwefelcyankalium versetzt (indem man Sorge trägt, dass

---

[1]) Anderson, Pharm. Centralbl. 1848, S. 591; Journ. de Phys. [3.] Bd. XIII, S. 448; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1847—48, S. 667.

die Lösungen nicht zu concentrirt sind), so soll man nachstehende Erscheinungen beobachten:

	mit Ammoniak	mit Schwefelcyankalium
Strychnin	sogleich prismatische Krystalle	platte abgestutzte oder in spitzem Winkel zugeschärfte Nadeln.
Brucin	sternförmige Gruppen	feine Büschel.
Morphin	Rhomboëder	amorph.
Narcotin	verzweigte Krystalle	amorph.
Cinchonin	concentrische Nadeln oder körnige Massen	sechsseitige Krystalle mit unregelmässigen und platten rectangulären gemischt.
Chinin	amorpher körniger Niederschlag	unregelmässige nadelförmige Krystalle, länger und unregelmässiger als die ähnlichen Strychninkrystalle.
Atropin	amorphe Masse	—

Otto (a. a. O.) bemerkt, dass nach seinen Versuchen sich bei der Anwendung der Methode von Stas das Morphin so gut wie immer der Beobachtung entziehe, und zwar wegen der äusserst geringen Löslichkeit des Morphins in Aether und der Löslichkeit in Natronlauge. Giebt man zu der Auflösung eines Morphinsalzes Natronlauge bis zur alkalischen Reaction, so entzieht Aether der Flüssigkeit keine nennenswerthe, sicher erkennbare Spur Morphin; etwas mehr nimmt der Aether auf, aber immer nur äusserst wenig, wenn man anstatt Natronlauge, kohlensaures Natron zur Zersetzung des Morphinsalzes anwendet. Otto räth daher dringend an, bei dem Verfahren von Stas, die alkalische, wiederholt mit Aether behandelte Flüssigkeit nicht wegzugeben, sondern dieselbe, nachdem man den Aether abgedunstet hat und noch etwas Natronlauge zugefügt ist, um eventuell eine Trübung von ausgeschiedenem Morphin zu beseitigen, mit einer concentrirten Salmiaklösung zu vermischen und in einem offenen Gläschen stehen zu lassen. Man erhält dann Morphinkrystalle, wenn Morphin vorhanden.

Das von Orfila [1]) beschriebene Verfahren zur Nachweisung des Nicotins in den Organen von Thieren, kommt im Wesentlichen mit dem von Stas überein. Wenn unmittelbar ein flüchtiges Alkaloid nachzuweisen ist, so kann der von Stas empfohlene Weg nach J. Otto's Vorschlag folgendermaassen abgeändert werden:

Man zieht mit Weingeist unter Zusatz von Wein- oder Oxalsäure aus; verdampft den Auszug, filtrirt die rückständige wässerige Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Stoffen und destillirt dieselbe, nachdem sie durch Natronlauge alkalisch gemacht worden ist. In dem Destillate befindet sich das Alkaloid. Es kann daraus durch Schütteln mit Aether ausgezogen und durch Verdunstung der Aetherlösung erhalten werden; oder man neutralisirt das Destillat mit Oxalsäure, verdampft, um zu concentriren, und schüttelt den Rückstand mit Natronlauge und Aether, um

[1]) Orfila, Journ. de chim. et méd. [3] T. VII, p. 397. Jahresber. von Liebig u. Kopp 1851, S. 644.

das Alkali frei zu machen und in den Aether überzuführen. Auf diese Weise wurde das Nicotin von J. Lehmann [1]) aus dem Magen eines durch Tabackssauce vergifteten Knaben abgeschieden, und in Otto's Laboratorium wurde es so öfter aus einer Cigarre dargestellt.

In Bezug auf das Coniin ist darauf aufmerksam zu machen, dass nach eigener Angabe von Stas bei dem Verdunsten ätherischer Coniinlösungen ein grosser Theil des Alkaloids mit dem Aether fortgehe. Sonach dürfte es in den Fällen, wo man auf Coniin besondere Rücksicht zu nehmen hat, geeigneter sein, das Destillat unmittelbar zur Prüfung auf Coniin mit den passenden Reagentien zu verwenden oder das Verdunsten der Aetherlösung in einer Retorte mit Vorlage vorzunehmen, um das Destillat auf Coniin prüfen zu können.

Stas sowie Bonnemains [2]) haben darauf aufmerksam gemacht, dass die Anwendung des basisch-essigsauren Bleioxyds als Fällungsmittel und der Kohle als Entfärbungsmittel bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen überhaupt, und insbesondere bei solchen, wo es sich um die Nachweisung von Alkaloiden handelt, stets zu vermeiden sei, da die Thierkohle den damit behandelten Flüssigkeiten Metalloxyde und Alkaloide mehr oder weniger vollständig entzieht, während man durch das Bleisalz eine giftige Substanz in die Massen bringt, und der zur Entfernung des Bleies erforderliche Schwefelwasserstoff mit einzelnen organischen Substanzen Verbindungen giebt, welche durch die Einwirkung der Luft und selbst gelinder Wärme leicht verändert werden, und der Flüssigkeit hartnäckig anhängende Färbungen und Gerüche ertheilen.

Auf die Eigenschaft der Thierkohle, Alkaloide ihren Auflösungen mehr oder weniger vollständig zu entziehen, haben Graham und A. W. Hofmann [3]) ein Verfahren gegründet, aus mit Strychnin versetztem Biere das Strychnin abzuscheiden und nachzuweisen, ein Verfahren, welches natürlich auch für andere Flüssigkeiten und Alkaloide anwendbar ist.

Das strychninhaltige Bier wird mit Thierkohle, auf $^1/_2$ Gallone ($2^1/_4$ Litre) Bier etwa zwei Unzen Thierkohle, tüchtig und wiederholt geschüttelt und die Flüssigkeit 12 bis 24 Stunden stehen gelassen. Die Kohle wird hierauf auf einem Filter gesammelt, ein- oder zweimal mit Wasser nachgewaschen, und dann die Kohle, die alles Strychnin aufgenommen hat, mit Weingeist $^1/_2$ Stunde lang gekocht, während das Verdampfen desselben durch eine geeignete Vorrichtung verhindert wird. Man destillirt oder dampft den Weingeist ab, und hat nun als Rückstand eine wässerige Flüssigkeit, in welcher das Strychnin gelöst, aber noch nicht hinreichend rein ist. Man macht nun diesen Rückstand durch Zusatz einiger Tropfen Kali- oder Natronlauge alkalisch und schüttelt mit Aether, welcher das Strychnin aufnimmt. Nach dem Verdampfen der vereinigten Aetherauszüge lässt sich dann das Strychnin mit allen seinen Eigenschaften erkennen, und namentlich durch sein Verhalten gegen Schwefelsäure und chromsaures Kali oder gegen Schwe-

---

[1]) J. Lehmann, Arch. Pharm. [2.] Bd. LXXVI, S. 144. Pharm. Centralbl. 1853, S. 927. — [2]) Bonnemains Compt. rend. Bd. XXXVI, S. 150. Jahresber. von Liebig u. Kopp 1853, S. 688. — [3]) Graham u. Hofmann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIII, S. 39. Pharm. Journ. Trans. T. XI, p. 504. Vierteljahrschrift d. prakt. Pharm. Bd. II, S. 87. Dingl. polyt. Journ. Bd. LXXV, S. 286.

felsäure und rothes Blutlaugensalz nachweisen. Graham und Hofmann haben sich überzeugt, dass die Kohle $1/2$ Gran Strychnin, welches $1/2$ Gallone Bier absichtlich zugesetzt worden war, dem letzteren vollständig entzog.

Ein von dem Stas'schen Verfahren abweichendes, zur Aufsuchung giftiger Alkaloide in animalischen Substanzen hat Ch. Flandin[1]) angegeben.

Man mischt die Substanzen, welche die Alkaloide (Morphin, Strychnin, Brucin u. s. w.) enthalten sollen, mit 12 Proc. ihres Gewichtes wasserfreiem Kalk oder Baryt durch Zerreiben in einem Mörser, trocknet vollkommen bei 100° C. aus und pulverisirt die Masse so fein wie möglich. Hierauf wird sie dreimal mit absolutem siedenden Alkohol ausgezogen und nach dem Erkalten filtrirt. Der nur wenig gefärbte Auszug, der die gesuchten Stoffe, Fette und möglicher Weise auch Harze enthält, wird durch Destillation oder Verdampfen vom Alkohol befreit und der trockene Rückstand kalt mit Aether behandelt, um ihm die fetten Materien zu entziehen. Ist der gesuchte Körper in Aether nicht oder nur schwer löslich (Morphin, Brucin, Strychnin), so bleibt er im Rückstande isolirt (?) zurück, und kann durch Filtration oder Decantation getrennt werden. Ist er in Aether löslich, so hat man den Rückstand des ätherischen Auszuges mit einem Lösungsmittel der Alkaloide, z. B. mit Essigsäure, zu behandeln und die so erhaltene Flüssigkeit mit Ammoniak zu fällen oder überhaupt so zu behandeln, wie es die Natur der Alkaloide die man aufsucht, erfordert. — Flandin giebt an, auf diese Art noch aus thierischen Materien, die auf 100 Grm. nur 50 Milligrm. der Alkaloide enthielten, aus Opium, Abkochungen von Brechnüssen, falscher Angusturarinde, sowie aus Fleisch, das mit etwas Morphin zwei Monate lang der Fäulniss überlassen war, die Alkaloide im reinen Zustande isolirt zu haben. Fremde Erfahrungen über die Zuverlässigkeit dieser Methode liegen nicht vor, allein es ist unschwer zu erkennen, dass sie jedenfalls unvollkommener ist, als jene von Stas.

Während des Druckes obenstehenden Artikels erschien eine Abhandlung von Otto, „zur Ausmittelung der Gifte“ [2]), welche mehrere sehr bemerkenswerthe Angaben über die Entdeckung giftiger Alkaloide enthält, von welchen hier nachträglich das Wesentlichste folgen soll.

Durch wiederholte Versuche hat sich Otto überzeugt, dass das von Stas vorgeschlagene Reinigungsverfahren der nicht flüchtigen Alkaloide mit Vortheil durch jenes ersetzt werden könne, welches Stas für die Reinigung der flüchtigen Alkaloide in Anwendung zieht, die Behandlung nämlich der Alkaloide als schwefelsaure Salze mit Aether. Otto lässt die Aetherlösung des vorhandenen nichtflüchtigen Alkaloids verdunsten, nimmt den Rückstand in schwefelsäurehaltigem Wasser auf, und schüttelt diese Lösung wiederholt mit Aether. Versetzt man hierauf mit kohlensaurem Natron im Ueberschuss, und führt man das Alkaloid in Aether über, so hinterlässt die Aetherlösung beim Verdunsten das Alkaloid sehr rein, zum grossen Theil krystallinisch.

Die Behandlung der Alkaloide als Salz mit Aether, kann aber

---

[1]) Ch. Flandin, Compt. rend. T. XXXVI, p. 517. Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIX, S. 185. Pharmac. Centralbl. 1853, S. 286. Jahresber. von Liebig u. Kopp 1853, S. 687. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 39.

auch ausgeführt werden, ehe die Ueberführung derselben in Aether stattfindet. Hätte man z. B. eine strychninhaltige Speise, so digerire man mit starkem Weingeist unter Zusatz von Oxalsäure oder Weinsäure, filtrire, verdampfe den Auszug, filtrire die nunmehr wässerige Flüssigkeit, wenn nöthig, nach Zugabe von etwas Wasser, verdampfe wieder, ziehe den Rückstand mit kaltem absoluten Alkohol aus, verdampfe, und nehme den Rückstand mit wenig Wasser auf. Anstatt nun aus dieser Lösung das Alkaloid ohne Weiteres durch Alkali frei zu machen und in Aether überzuführen, schüttle man die Lösung erst wiederholt mit Aether, so lange derselbe noch gefärbt wird, und beim Verdunsten einen Rückstand hinterlässt, dann erst gebe man kohlensaures Natron hinzu, und löse das Alkaloid durch Aether. Es wird beim Verdampfen der Lösung sehr rein zurückbleiben.

In der ersten Auflage seiner Anleitung zur Ausmittelung der Gifte gab Otto an, dass nach seinen Versuchen bei der Anwendung der Stas'schen Methode das Morphin, so gut wie immer, sich der Beobachtung entziehe, und zwar wegen der äusserst geringen Löslichkeit desselben in Aether. Otto rieth daher an, die wiederholt mit Aether geschüttelte alkalische Flüssigkeit nicht wegzugeben, sondern in oben näher geschilderter Weise weiter zu behandeln. Otto hat nun gefunden, dass die Lösung eines Morphinsalzes, wenn dieselbe mit kohlensaurem Natron versetzt, und hierauf sogleich mit Aether geschüttelt wird, Morphin an den Aether abgiebt; vergeht aber vor dem Schütteln mit Aether soviel Zeit, dass sich das Morphin krystallinisch ausscheidet, so nimmt der Aether so gut wie nichts von dem Alkaloide auf. Will man daher Morphin in Aether überführen, so muss man die mit doppelt kohlensaurem Natron versetzte Lösung des Morphinsalzes sogleich nach dem Zugeben des Natronsalzes mit Aether schütteln, und dann muss man die entstandene Aetherlösung möglichst bald abgiessen, und in einem Schälchen verdampfen lassen. Polstorf fand ausserdem, dass alkoholhaltiger Aether das Morphin reichlicher löst, als reiner Aether.

Otto erwähnt der während des Processes Palmer gemachten Angabe, dass Strychnin beim Vorhandensein von Antimon nicht erkannt werden könne, und dass v. Sicherer die Sache dahin aufgeklärt habe, dass Brechweinstein allerdings die Reaction auf Strychnin hindere, aber nicht durch seinen Antimongehalt, sondern durch seinen Gehalt an Weinsäure, und dass in ähnlicher Weise freie Weinsäure und andere weinsaure Salze wirken.

v. Gorup-Besanez hatte nun sogleich nach dem Bekanntwerden die Angaben Sicherer's geprüft, wobei sich ergab, dass sie in dieser Allgemeinheit unrichtig sind. Ein Zusatz von Brechweinstein, freier Weinsäure oder Weinstein zu reinem Strychnin beeinträchtigt die Schärfe und Schönheit der Reaction mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure so wenig, dass dieselbe mit aller Schärfe auch dann noch eintrat, wenn 1 Gewichtstheil Strychnin mit 10 Gewichtstheilen Brechweinstein oder anderen weinsauren Salzen innig gemengt worden waren. Bei einem Gewichtsverhältniss von 1 : 20 verlor zwar die Reaction etwas an Dauer, nichts aber an Deutlichkeit, und erst bei einer Mischung von 1 Thl. Strychnin auf 60 Thle. Brechweinstein wurde sie undeutlicher, verschwand sehr rasch, war aber für ein geübtes Auge noch immer erkennbar. Eben-

so wenig wird durch die Gegenwart von Weinsäure oder weinsauren Salzen die Reaction mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure in irgend einer Weise alterirt, ja es trat hier die Reaction noch vollkommen deutlich ein, wenn auf 1 Thl. Strychnin 60 Thle. Brechweinstein genommen wurden, doch ist es besser, bei diesem Versuche bei Gegenwart von Weinsäure etc. reine Schwefelsäure statt der von Fresenius empfohlenen salpetersäurehaltigen anzuwenden.

Nach diesen Versuchen war es klar, dass bei den Angaben v. Sicherer's irgend ein Missverständniss obwalten musste; es wurden daher die Versuche mit Strychninsalzen fortgesetzt, wobei sich die Sache dahin aufklärte, dass, wenn statt reinem Strychnin salpetersaures Strychnin zur Mischung genommen wird, die Reaction mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure nicht eintritt, indem die durch Zusatz von Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Salpetersäure sehr rasch zersetzend auf die Weinsäure wirkt, und die Reaction undeutlich macht. In einer Mischung von salpetersaurem Strychnin und weinsauren Salzen lässt sonach die Reaction mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure im Stich. Durch Bleisuperoxyd und Schwefelsäure wird dagegen, wie wiederholte Versuche gezeigt haben, die reiche blaue, in violett übergehende Färbung bei Gegenwart von weinsauren Salzen nicht im Geringsten beeinträchtigt.

Es versteht sich von selbst, dass, wenn man in gerichtlichen Fällen auch salpetersaures Strychnin und Weinsäure in der zu untersuchenden Substanz hätte, man bei der Anwendung des Verfahrens von Stas, wie auch Otto richtig bemerkt, das Strychnin doch nur als solches, und nicht in der Form eines Salzes erhält, und sonach die obigen Thatsachen ohne wesentlichen Einfluss auf das Resultat bleiben würden. Hätte man übrigens ein aus salpetersaurem Strychnin und weinsauren Salzen bestehendes Pulver zu untersuchen, so müsste man eben das salpetersaure Salz in reines Strychnin überführen, oder die Reaction mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure in Anwendung bringen.

In Bezug auf den Nachweis des Morphins bemerkt Otto, dass man am Besten solches in Salzsäure lösen solle, wobei aber jeder Ueberschuss sorgfältig zu vermeiden ist. Ist die Lösung des Morphins sehr rein, so erhält man, wenn man einen in Eisenchloridlösung getauchten Glasstab in die Morphinlösung bringt, eine sehr schöne blaue Färbung. Uebergiesst man Morphin in einem Schälchen mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, erwärmt bis zur Auflösung und verdünnt dann mit etwas Wasser, so bringt ein Körnchen chromsaures Kali in der Flüssigkeit eine intensive mahagonibraune Färbung hervor.

G. — B.

Alkaloimetrie [1]) sind die Versuche genannt worden, die Menge des einen oder anderen Pflanzenalkaloids in einer Substanz und

---

[1]) O. Henry, Journ. de pharm. T. XX, p. 429; Journ. f. prakt. Chem. Bd. III, S. 1; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIV, S. 96; Journ. de pharm. [3.] T. XXIV, p. 400; Pharm. Centralbl. 1854, S. 92. — Rabourdin, Compt. rend. T. XXXI, p. 782; Journ. de pharm. [3.] T. XIX, p. 11. — Liebig u. Kopp Jahresber. 1850, S. 616. — Schlösing, Compt. rend. T. XXIII, p. 1142; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 257.

der daraus zu bereitenden alkoholischen oder ätherischen Lösung auf eine den alkalimetrischen Proben ähnliche Weise zu ermitteln.

O. Henry schlug vor, statt der bei der Alkalimetrie üblichen Säure eine Auflösung von der nach der Methode von Pelouze dargestellter Gerbsäure (im Deplacirungsapparat) anzuwenden, von der man so lange zu der Lösung eines schwefelsauren Salzes der zu titrirenden Alkaloide hinzusetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag, welcher, nach Henry, ein Bitannat der Pflanzenbase darstellt, ist bei keiner derselben ganz unlöslich, und es darf daher die Flüssigkeit nicht zu verdünnt sein. Zu einem noch merklichen Erfolg wird verlangt, dass die Flüssigkeit noch enthalte: von Chinin, Cinchonin, Narcotin, Strychnin, Brucin $^1/_{2000}$, von Morphin oder Codein $^1/_{900}$. Henry schlägt die Anwendung von Gerbstofflösung namentlich zur Prüfung der Chinarinden auf ihren Gehalt an Alkaloiden vor. Man zieht zu dem Ende die Rinde mit kochendem starken Alkohol, dem man etwa $^1/_{200}$ Schwefelsäure zugesetzt hat, vollständig aus. Die erhaltene rothe Lösung wird durch Digestion mit überschüssigem Bleioxydhydrat entfärbt, mit etwas oxalsaurem Ammoniak zur Fällung des aufgelösten Kalks und Bleies versetzt, der Alkohol abgedampft, der Rückstand mit schwach angesäuertem Wasser aufgenommen, und dann so lange eine titrirte Lösung von Gerbsäure zugesetzt, als ein Niederschlag entsteht; — oder man zieht die Alkaloide aus 500 Grm. der Rinde mit Alkohol aus, verdunstet oder destillirt den Alkohol ab, und versetzt den Rückstand mit 200 Grm. Kalk. Der Kalkniederschlag wird dann mit Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung bis auf $^1/_4$ concentrirt, der Rückstand mit Schwefelsäure etwas angesäuert, mit etwas Thierkohle (!) entfärbt, mit Ammoniak neutralisirt, und mit Gerbsäure, wie oben, titrirt. Zur Bereitung der titrirten Gerbstofflösung löst man, nach Henry, 1 Thl. reinen Gerbstoff in 19 Thln. Wasser. 1 Thl. Chinin bedarf aber zur vollständigen Fällung 2,5 Thle. reinen Gerbstoff, 1 Thl. Cinchonin dagegen 2,7 Thle., oder was dasselbe ist, 1 Thl. Gerbstoff fällt 0,4 Chinin, und 0,37 Cinchonin. Jede Burette kann bei dieser Bestimmung natürlich Anwendung finden. Die Gerbstofflösung darf aber wegen ihrer Zersetzbarkeit nicht lange vorräthig gehalten werden. Zur Trennung von Chinin und Cinchonin in den Tannaten schlägt Henry vor, die aus den Tannaten gemeinschaftlich abgeschiedenen Alkaloide durch Aether zu trennen.

Ein neues Verfahren zur Prüfung von Chinarinden auf ihren Gehalt an Alkaloiden hat Rabourdin angegeben. Dasselbe gründet sich auf die Eigenschaft des Chloroforms, die Alkaloide einer wässerigen Lösung zu entziehen. Man erschöpft die gepulverte Rinde (von grauer China 40 Grm., von gelber 20 Grm.) in einem Verdrängungsapparat mit salzsäurehaltigem Wasser (auf 1 Kilogr. Wasser 20 Grm. Säure), versetzt den Auszug mit 5 bis 6 Grm. Aetzkali und mit 15 Grm. Chloroform, und schüttelt einige Minuten. Nach einer halben Stunde hat sich alles Chloroform, beladen mit der organischen Base, abgeschieden; es wird nach dem Decantiren der überstehenden Flüssigkeit wiederholt mit Wasser gewaschen, und das Chloroform in einer Porcellanschale durch Verdunsten im Wasserbade entfernt. Der Rückstand wird mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt, worin sich die Basen nebst einem Theil des Chinaroths auflösen; das Filtrat wird tropfenweise mit Ammoniak, das mit 20 Thln. Wasser verdünnt ist, versetzt, bis eine weisse

Fällung eintritt, die beim Umrühren nicht wieder verschwindet. Hierdurch wird zuerst das Chinaroth gefällt, aus der davon abfiltrirten farblosen Flüssigkeit wird dann durch überschüssiges Ammoniak die organische Base gefällt. Möglicherweise liesse sich hierauf auch ein volumetrisches Verfahren gründen. (Ueber weitere Verfahrungsweisen der Prüfung der Chinarinden und des Opiums auf ihren Gehalt an Alkaloiden vergl. die betreffenden Artikel.)

Zur genauen quantitativen Bestimmung des Nicotins im Taback werden, nach Schlösing, 10 Grm. Taback im Robiquet'schen Extractionsapparat mit ammoniakhaltigem Aether ausgezogen, die ätherische Lösung zur Verflüchtigung des Ammoniaks aufgekocht, und der Aether in gelinder Wärme verdunstet. Den Rückstand neutralisirt man genau mit verdünnter Schwefelsäure und berechnet aus dem Volum der verbrauchten Säure (für die auch eine titrirte Oxalsäurelösung substituirt werden könnte) den Gehalt an Nicotin. Zur vollständigen Neutralisation von 2 Aeq. Nicotin soll, nach Schlösing, 1 Aeq. Schwefelsäure erforderlich sein.

Es bedarf kaum der Erwähnung, dass diese wenigen Versuche alkaloimetrischer Methoden nicht jene Garantie der Exactheit darbieten, wie die Alkalimetrie. *G. B.*

Alkanna ist der Handelsname zweier ganz verschiedener Pflanzensubstanzen.

Die ächte Alkanna sind die Blätter und Wurzel der *Lawsonia inermis Lin.*, welche in der Levante wild wächst. Die Blätter geben gepulvert und mit Wasser zu einem Teig angerührt eine gelbe Farbe. Die Wurzel dient zum Schminken, da sie ein rothes Pigment enthält.

Unächte Alkanna. Falsche Alkanna, gemeine Alkanna, Orkanette, Schminkwurzel, Ochsenzungenwurzel (*Orcanette* französisch, *Radix alcannae spuriae*), ist die Wurzel der *Anchusa tinctoria Lin.*, welche sich, aus Italien, Cypern, dem Peloponnes, Ungarn, Frankreich und Spanien kommend, im Handel befindet. Sie hat die Dicke eines Fingers, oft aber nur etwa Federkieldicke, ihre Länge beträgt 1" bis 6", sie hat keinen Geruch, einen faden, etwas zusammenziehenden Geschmack, färbt schwach den Speichel. Sie dient in der Färberei zu ächtem, sehr feuerigem Violet und zu Grau. Zu diesem Ende wird ein weingeistiges Extract der Wurzel bereitet und die Garne oder Zeuge, Baumwolle oder Leinen werden in Alaunbeizen für Violet, in Eisenbeizen für Grau vorher gebeizt. Die Alkanna dient auch in der Seidefärberei, während sie in der Wollefärberei keine Anwendung findet. Der bei allen diesen Verwendungen wirksame Bestandtheil ist ein darin vorkommender rother Farbstoff, welcher von John[1]) zuerst dargestellt und Pseudo-Alkannin genannt ward; später ist dieser Körper von Pellétier[2]) untersucht und Anchusasäure genannt; Bolley und Wydler[3]), die ihn zuletzt untersuchten, nannten den Körper, da er nicht die Eigenschaften einer Säure hat, Alkannaroth oder Anchusin.

Nach John's und Pellétier's Vorschrift geschieht die Darstellung des Alkannaroth auf folgende Weise: Die Wurzeln werden zuerst mit

[1]) John's chem. Schriften Bd. IV, S. 84. — [2]) Journ. de phys. T. LXXIX, p. 278; Annal. de chim. et phys. [2.] T. LI, p. 182. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXII, S. 141.

Wasser erschöpft und dann mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali ausgezogen, und aus derselben der Farbstoff mit einer Säure gefällt; oder man zieht die Wurzel selbst oder das alkoholische Extract derselben nach dem Eintrocknen mit Aether aus. Wydler und Bolley bringen die zerschnittene Wurzel in einen Verdrängungsapparat und ziehen mit kaltem Wasser so lange aus, als sich dieses noch merklich färbt. Die wieder getrockneten Wurzeln werden nun in einer Real'schen Presse mit Weingeist behandelt, bis die Lösungen nur noch schwach gefärbt erscheinen. Um aus dem weingeistigen Extract den Weingeist durch Destillation wiederzugewinnen, muss der Lösung etwas Salzsäure zugesetzt werden, da ohne dieses Mittel, wahrscheinlich durch Einwirkung von Ammoniak, welches leicht aus einer aus den Wurzeln durch Wasser grösstentheils ausziehbaren braunen, humusartigen, stickstoffhaltenden Substanz entsteht, das Roth bald in Braunviolet und Grün umschlägt. Die in der Retorte zurückbleibende, dickliche, nicht völlig bis zur Trockne gebrachte Masse wird mit Aether geschüttelt, der den rothen Farbstoff aufnimmt. Die ätherische Lösung bringt man mit Wasser zusammen und schüttelt, wodurch sich derselbe schwach rothbraun färbt und die Säure aufnimmt. Dies Verfahren wird wiederholt, bis die ätherische Lösung alle Säure abgegeben und beinahe Syrupdicke durch Verminderung des Aethers angenommen hat. Die sehr concentrirte Farbstofflösung wird im Wasserbade zur Trockne gebracht und lässt so eine dunkelrothe, harzähnliche, spröde Masse, die nochmals in Aether gelöst, durch Schütteln mit Wasser und Abdampfen gereinigt werden kann.

Das Alkannaroth ist ein harzähnlicher Körper, eine amorphe, dunkelrothe Masse von muschligem Bruch, es erweicht in der Wärme. In Wasser ist es unlöslich, dagegen löst es sich in Weingeist mit carmoisinrother Farbe, auch in Aether, in fetten und ätherischen Oelen ist es löslich. Man braucht es daher, wie die Wurzel, auch zum Färben fetter Stoffe. In Schwefelsäure löst es sich ohne Zersetzung und wird aus dieser Lösung durch Wasser unverändert ausgefällt.

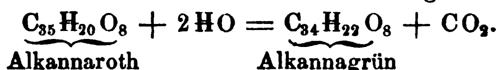
Saure Eigenschaften, die ihm von Pellétier zugeschrieben werden, besitzt es nicht. Es kann bei vorsichtiger Erhitzung sublimirt werden, doch ist unvermeidlich, dass man gleichzeitig Zersetzungsproducte bekommt. Alkalien lösen das Alkannaroth mit blauer Farbe. Genau gesättigte Lösungen der Alkalien mit diesem Körper sind schwer löslich in Wasser, aber löslich in Aether; Säuren stellen die rothe Farbe in diesen Lösungen her. Die weingeistige Lösung des Farbstoffs wird durch mehrere Metallsalzlösungen gefällt. Zinnchlorür bringt einen carmoisinrothen, Bleiessig einen blauen, Eisensalze einen dunkelvioletten, Quecksilberchlorid einen fleischfärbigen Niederschlag hervor. Alaun fällt die Lösung nicht, ebenso wenig Bleizucker. Zinnchlorid bringt nur eine violette Färbung hervor.

Die Zusammensetzung des Alkannaroth entspricht nach Pellétier der Formel $C_{17}H_{10}O_4$, nach Bolley und Wydler der Formel $C_{35}H_{20}O_8$.

Der mit Bleiessig in der weingeistigen Lösung hervorgebrachte Niederschlag ist nicht ganz unlöslich in Weingeist, er vermindert sich und ändert seine Zusammensetzung durch Auswaschen mit Weingeist. Der Bleioxydgehalt wurde schwankend gefunden zwischen 50,4 und

77 Proc. Das Aequivalent des Körpers liess sich auf diese Weise nicht feststellen.

Charakteristisch für das Alkannaroth ist, dass seine weingeistige Lösung durch längeres Kochen sich zersetzt. Es bildet sich bei fortgesetztem Kochen ein schwarzgrüner Körper, der sich in Aether leicht und mit grüner Farbe, in Weingeist schwerer und bei durchfallendem Licht mit violetter Farbe löst. Dieser Körper erhielt den Namen Alkannagrün. Seine Zusammensetzung lässt sich durch die Formel $C_{34}H_{22}O_8$ ausdrücken. Er scheint sich unter Zersetzung von 2 Aequivalenten Wasser Aufnahme des Wasserstoffs und Bildung sich abscheidender Kohlensäure aus dem Alkannaroth zu erzeugen:



$$\underbrace{C_{35}H_{20}O_8}_{\text{Alkannaroth}} + 2\,HO = \underbrace{C_{34}H_{22}O_8}_{\text{Alkannagrün}} + CO_2.$$

Die Lösungen von Alkannaroth entwickeln beim Kochen nachweisbare Mengen von Kohlensäure. Die Bildung des grünen Körpers geht vornehmlich dann leicht vor sich, wenn in den Lösungen des Farbstoffs Antheile einer braunen extractartigen, mit Wasser aus der Wurzel ausziehbaren Substanz sich befinden. Diese enthält Stickstoff oder wahrscheinlich fertig gebildetes Ammoniak. Die Salzsäure scheint die zersetzende Wirkung dieser Substanz auf das Alkannaroth zu hemmen; ein Mittel, das sich wohl auch anwenden liesse, wo es gilt, weingeistige Alkannalösungen längere Zeit ohne Zersetzung aufzubewahren, denn unter dem Einfluss des Lichtes geht in den Tincturen bald eine, den entstehenden Farben nach zu schliessen, ähnliche Zersetzung vor sich, wie sie durch Kochen erfolgt. *(H. K.) By.*

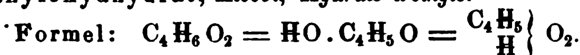
Alkannagrün, **Alkannaroth** s. Alkanna.

Alkantikon s. Epidot.

Alkargen, **Alkarsin** s. Arsenradicale, organische.

Alkermes, Kermeskörner oder **Kermes**, s. **Kermesbeeren** (erste Aufl. Bd. IV, S. 315).

Alkohol [1]), **Weingeist (absoluter), Aethyl-Alkohol, Aethyloxydhydrat,** *Alcool*, *Hydrate d'éthyle.* —



Formel: $C_4H_6O_2 = HO.C_4H_5O = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\} O_2.$

---

[1]) Literatur: Th. Saussure, Annal. de chim. T. XLII, p. 225 u. T. LXXXIX, p. 273. — Gay-Lussac, ebendas. T. LXXXVI, p. 175 u. T. XCV, p. 311; Annal. de chim. et de phys. T. II, p. 130. — Sömmering, Denkschriften d. Akademie d. Wissensch. zu München, 1811, 1814, 1820 u. 1824. — Dumas u. Boullay, Annal. de chim. et de phys. T. CCCLXIII, p. 294; auch Pogg. Annal. Bd. XII, S. 93. — Hennel, Annal. de chim. et de phys. T. XLII, p. 77; auch Pogg. Annal. Bd. XIV, S. 238. — Kuhlmann, Annal. d. Pharm. Bd. XXXIII, S. 97 u. 192. — Liebig, ebendas. Bd. I, S. 182; Bd. IX, S. 1; Bd. XXIII, S. 39 u. Bd. XXX, S. 129. — Löwig, Pogg. Annal. Bd. XLII, S. 399. — Magnus, Pogg. Annal. Bd. XXVII, S. 367. — Marchand, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XV, S. 1. — H. Rose, Pogg. Annal. Bd. XLVIII. S. 468. — Berthelot, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, S. 108, u. ebendas. Bd. LXXXIII, S. 108; auch Journ. für prakt. Chem.

Der Alkohol bildet sich bei der geistigen Gährung des Zuckers (Glucose), indem dieser in Alkohol und Kohlensäure zerfällt:



$$\underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Glucose}} = \underbrace{2C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}} + 4CO_2.$$

Auch aus ölbildendem Gas, welches man erst von concentrirter Schwefelsäure absorbiren lässt, erhält man nach dem Verdünnen mit Wasser und Erhitzen zum Kochen Alkohol [1]):



$$C_4H_4 + 2\,HO = C_4H_6O_2.$$

Zur Darstellung des Alkohols in reinem Zustande wendet man den durch Destillation gegohrener Flüssigkeiten gewonnenen Weingeist an. Derselbe enthält ausser Alkohol namentlich Wasser und geringe Mengen von Fuselöl. Letzteres entzieht man am besten durch Digeriren mit frisch ausgeglühter Holzkohle, oder durch Destillation über Kalihydrat.

Zur Entfuselung bedarf man gewöhnlich etwa 0,7 von dem Gewicht des Alkohols an Holzkohle; man bringt sie in ziemlich groben Stücken zu dem Weingeist, rührt die Mischung wiederholt um und lässt sie einige Tage stehen. Die Flüssigkeit wird klar abgezogen und destillirt. Auch thierische Kohle, Beinschwarz oder Blutkohle, kann man hierzu anwenden, doch besitzen sie eine geringere Wirkung als die Holzkohle.

Durch Rectification allein lässt sich der Alkohol nicht völlig entwässern, weil bei dem Kochpunkte desselben die Spannkraft des Wasserdampfes schon sehr bedeutend ist. Man entzieht daher dem durch wiederholte Rectification erhaltenen Weingeist das letzte Wasser durch Zusatz von Stoffen, welche dasselbe binden. Hierzu lassen sich anwenden: Aetzkalk, Chlorcalcium, kohlensaures Kali, essigsaures Kali, wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd und viele andere Salze.

Will man mittelst kohlensauren Kalis absoluten Alkohol darstellen, so schüttelt man höchstrectificirten Weingeist mit frisch geglühtem kohlensaurem Kali (Potasche), wobei sich unter dem Weingeist eine wässerige Lösung bildet, und destillirt die obere Schicht über eine neue Menge von frisch geglühtem kohlensaurem Kali, wobei man die zuerst überdestillirenden zwei Drittel für sich auffängt (Lowitz). Es ist schwierig, die letzten Antheile von Wasser hierdurch zu entfernen. Zweckmässiger wendet man Chlorcalcium hierzu an. Das geschmolzene Chlorcalcium (oder das durch Erhitzen auf 400° C. völlig entwässerte) wird in groben Stücken zu seinem doppelten Gewicht 90procentigem Alkohol gebracht, die Mischung in einem verschlossenen Gefäss unter zeitweisem Umschütteln einige Tage stehen gelassen, und zuletzt über

---

Bd. LVI, S. 466; Annal. de chim. et de phys. [8.] T. XXXVIII, p. 68. — Aimé, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXIV, p. 221. — Carius, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIV, S. 129. — Gerhardt, Traité de chim. organ. T. II, p. 359. — Gorgeu, Compt. rend. de l'acad. T. XXX, p. 691. — Kopp, Pogg. Annal. Bd. LXXII, S. 1. — Serullas, Annal. de chim. et de phys. T. XXXIX, p. 152; auch Pogg. Annal. Bd. XV, S. 20. — Sobrero und Selmi, Compt. rend. de l'acad. T. XXXIII, p. 67; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 108; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIII, S. 382. — Stenhouse, Annal. der Pharm. Bd. XXXIII, S. 92. — Williamson, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVII, S. 37 u. Bd. LXXXI, S. 78. — Wurtz, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIX, S. 280; Journ. de pharm. [3.] T. XX, p. 14. — Zeise, Pogg. Annal. Bd. XXI, S. 497 u. 542.

[1]) Diese schon früher von Hennel angegebene Bildungsweise des Alkohols wurde erst neuerdings von Berthelot festgestellt.

eine neue Quantität geschmolzenes Chlorcalcium aus einer Retorte rectificirt. Die Retorte wird im Sandbade oder im Oelbade erhitzt und der Hals der Retorte nach oben gerichtet, damit nichts überspritze. Bei grösseren Quantitäten ist eine nochmalige Behandlung mit geschmolzenem Chlorcalcium erforderlich.

Am einfachsten entwässert man den Weingeist durch Aetzkalk. Eine Retorte wird zu $^2/_3$ ihres Inhalts mit kleinen Stücken von gebranntem Kalk angefüllt, und hierauf so viel 90procentiger Weingeist hineingegossen, dass die Kalkstücke kaum davon bedeckt sind. Der Kalk löscht sich bald unter Wärmeentwickelung, welche ein Kochen herbeiführen kann; nach zwei- bis dreistündiger Digestion destillirt man den absoluten Alkohol im Wasserbade ab. Die Angabe, dass das Destillat hierbei kalkhaltig sei, bezieht sich nur auf solchen Alkohol, bei welchem ein Ueberspritzen stattfand; jedoch nimmt fuselhaltiger Alkohol durch die Einwirkung des Kalks einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch an.

Eigenthümlich ist die von Sömmering angewendete Methode zur Entwässerung des Weingeistes. Man bringt in eine vorher in Wasser aufgeweichte und von Fett möglichst befreite Kalbs- oder Rindsblase gewöhnlichen Weingeist, bindet sie fest zu und hängt sie an einem warmen Orte auf; das Wasser entweicht durch die Blase, während absoluter Alkohol in derselben zurückbleibt. Das Wasser wird nämlich vorzugsweise von der thierischen Haut aufgenommen, es verdampft an der Aussenseite in der Luft, so dass fast sämmtlicher Alkohol hinterbleibt. Ein Theil desselben geht jedoch in Dampfform durch die nichtbenetzten Theile der Blase. Sömmering erhielt von 4 Thln. 75procentigem Weingeist 3 Thle. absoluten Alkohol.

Der wasserfreie Alkohol darf mit wasserfreiem schwefelsaurem Kupferoxyd zusammengebracht, dieses nicht blau färben (Cassoria) und muss sich mit Benzin ohne Trübung mischen lassen (Gorgeu). Ein ganz geringer Gehalt an Wasser möchte sich jedoch hierdurch nicht entdecken lassen, da ein sehr kleiner Zusatz von Wasser weder eine Trübung der Benzinlösung, noch eine Bläuung von wasserfreiem Kupfervitriol bewirkt.

In reinem Zustande ist der Alkohol eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,792 specif. Gewicht bei 20° C., oder 0,7939 bei 15°,5 oder 0,8095 bei 0° C. (Kopp). Er wird selbst in der grössten Kälte, die man erzeugen konnte, nicht fest, sondern nur dickflüssiger. Er siedet bei 78°,4 unter dem Druck von 760 Millimeter (Gay-Lussac). Seine Dampfdichte wurde zu 1,613 gefunden (Gay-Lussac) (berechnet 1,591 bei einer Condensation auf 4 Vol.), seine specif. Wärme beträgt 0,615 (Kopp).

Das Volum des Alkohols ist bei der Temperatur t^0, wenn das Volum bei $0^0 = 1$ gesetzt wird, nach Kopp:

$$v = 1 + 0{,}00104139\,t + 0{,}0000007836\,t^2 + 0{,}000000017618\,t^3.$$

Der Geruch des Alkohols ist angenehm, sein Geschmack brennend; in reinem Zustand genossen, wirkt er giftig, und in die Venen eingespritzt, bringt er raschen Tod.

Mit Wasser lässt er sich in allen Verhältnissen mischen und es findet hierbei Wärmeentwickelung und Contraction statt. Feuchten organischen Stoffen entzieht er das Wasser, ohne dass dieselben in der Re-

gel ansehnlich Alkohol aufnehmen. Die Conservirung anatomischer Präparate gründet sich auf diese Eigenschaft.

Auch beim Stehen an der Luft zieht der Alkohol Wasser an, und man muss ihn daher in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahren. Selbst manchen Salzen, welche viel Krystallwasser enthalten, entzieht der Alkohol einen Theil des Wassers (z. B. Glaubersalz, kohlensaurem Natron). Umgekehrt kann man durch viele wasserfreie Salze dem mit Wasser verdünnten Alkohol einen Theil des Wassers entziehen; vermischt man z. B. verdünnten Alkohol mit kohlensaurem Kali, so scheidet sich über der wässerigen Lösung des Salzes, welche sich bildet, eine leichte Schicht ab, welche reicher an Alkohol ist. Dieselbe enthält etwas Kalisalz gelöst, wovon sie durch Schütteln mit etwas gebranntem Alaun sich befreien lässt.

Verwandlungen des Alkohols. 1) Durch Hitze. Leitet man Alkoholdampf durch eine glühende Glas- oder Porcellanröhre, so erhält man Wasser, Kohlenoxydgas, Wasserstoffgas, Sumpfgas, ölbildendes Gas, Naphtalin und andere Brandöle, während in der Röhre sich Kohle abscheidet. Ist die Röhre mit Bimssteinstücken gefüllt, so erhält man ausser denselben Gasen Naphtalin, Benzol, Phenyloxydhydrat, Essigsäure (?), Aldehyd, sowie verschiedene nicht genauer charakterisirte feste Substanzen von theils moschusartigem, theils knoblauchartigem Geruch (Berthelot). Für sich erhitzt, zersetzt sich der Alkohol noch nicht bei 300° C. (Berthelot), aber in einer mit Platinschwamm gefüllten Röhre schon bei 200° C.

2) Alkohol leitet den galvanischen Strom fast gar nicht, und erleidet daher durch denselben keine bemerkliche Veränderung. Löst man Kali in demselben auf, so wird durch die Einwirkung des galvanischen Stroms Wasserstoff an dem negativen Pol entbunden, während an dem positiven Pol Aldehydharz auftritt. Offenbar wird das Kalihydrat hierbei zersetzt, und der am positiven Pol freiwerdende Sauerstoff oxydirt den Alkohol zu Aldehyd, welcher letztere durch das Kali in Aldehydharz verwandelt wird.

3) Durch Sauerstoff. Der Alkohol ist leicht entzündlich und verbrennt an der Luft mit wenig leuchtender, blauweisser Flamme; bei unzureichendem Luftzutritt setzt er, jedoch nicht leicht, Russ ab. Der mit Luft gemengte Dampf explodirt beim Erhitzen, oder durch den elektrischen Funken.

Bei der unvollkommenen Verbrennung, welche man herbeiführen kann, indem ein Gemenge von Alkoholdampf und Sauerstoffgas durch eine schwach glühende Röhre geleitet wird, oder auch in Davy's Lampe ohne Flamme erhitzt, erhält man ausser Wasser und Kohlensäure eine flüchtige Flüssigkeit, welche hauptsächlich Essigsäure, Ameisensäure, Aldehyd, Acetal (?) und eine Substanz von heftig angreifendem Geruch enthält (s. Aldehydsäure).

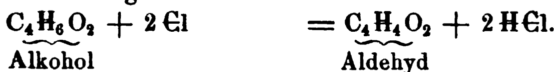
Befeuchtet man Platinschwarz mit Weingeist, so erfolgt Erglühen, das selbst eine Entzündung des Alkohols herbeiführen kann. Befeuchtet man das Platinschwarz erst mit wenig Wasser, so vermindert man die Heftigkeit der ersten Einwirkung, so dass auf Zusatz von Weingeist eine langsame Oxydation an der Luft stattfindet. Richtet man den Apparat so ein, dass das Platinschwarz fortwährend von dem Weingeist befeuchtet bleibt, so nimmt es unausgesetzt Sauerstoff aus der Luft auf, und tritt denselben an den Alkohol ab. Die Hauptproducte der Oxy-

dation des Alkohols sind hierbei: Aldehyd, Essigsäure und Acetal (s. d. Art.); bei fortgesetzter Berührung mit Sauerstoff erhält man als Endproduct nur Essigsäure.

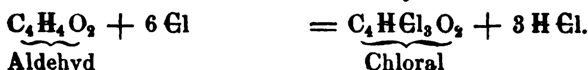
Der Alkohol wird von Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur weder für sich, noch auch nach Verdünnung mit Wasser, verändert. In Berührung mit verschiedenen Stickstoff haltenden organischen Körpern (Fermenten) wird dagegen der Alkohol an der Luft zu Essigsäure oxydirt.

Aehnlich wie Sauerstoff bei Gegenwart von Platinschwarz wirken Chromsäure, oder ein Gemenge von Schwefelsäure und Braunstein, mit dem Unterschiede, dass hierbei kein Acetal gebildet wird, wogegen die entstandene Essigsäure sich grösstentheils mit Aethyloxyd zu Essigäther vereinigt. Auch tritt hierbei noch eine Bildung von ameisensaurem Aethyloxyd und Kohlensäure ein. Trockene Chromsäure entzündet den Alkohol; ein Gemenge von chromsaurem Kali und überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, allmälig zu Weingeist gebracht, entwickelt unter starker Wärmeentbindung viel Aldehyd (vergl. Art. Aldehyd).

Chlorgas wird von Alkohol leicht und unter Wärmeentbindung aufgenommen; bei wasserfreiem Alkohol, besonders wenn er warm oder dem directen Sonnenlicht ausgesetzt ist, kann Entzündung und schwache Verpuffung eintreten; jede Blase des Chlorgases verpufft mit röthlichem Licht unter Abscheidung von Kohle. Das Chlor entzieht dem Alkohol Wasserstoff, bildet Salzsäure und Aldehyd, welcher durch weiteres Chlor in Chloral verwandelt wird. Die hierbei entstehende Salzsäure bildet mit einem Theil des Alkohols Aethylchlorür und Wasser. Wasserhaltiger Alkohol wird durch Chlor in Essigsäure verwandelt, diese kann sich mit Alkohol zu essigsaurem Aethyloxyd vereinigen. Aethylchlorür und essigsaures Aethyloxyd werden aber ihrerseits durch Chlor in chlorhaltige Substitutionsproducte verwandelt, wodurch die Zahl der entstehenden Verbindungen noch vermehrt wird. Das Gemenge dieser verschiedenen Stoffe nannte man früher schweren Salzäther, nachdem man es durch Waschen mit Wasser von den darin löslichen Körpern befreit hatte. Diese Verwandlungen lassen sich durch folgende Gleichungen darstellen:



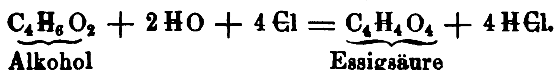
$$\underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}} + 2\,Cl = \underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd}} + 2\,HCl.$$



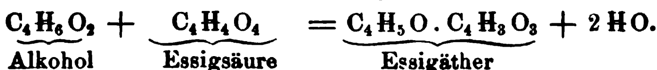
$$\underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd}} + 6\,Cl = \underbrace{C_4HCl_3O_2}_{\text{Chloral}} + 3\,HCl.$$



$$\underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}} + HCl = \underbrace{C_4H_5Cl}_{\text{Aethylchlorür}} + 2\,HO.$$



$$\underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}} + 2\,HO + 4\,Cl = \underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäure}} + 4\,HCl.$$



$$\underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}} + \underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäure}} = \underbrace{C_4H_5O\,.\,C_4H_3O_3}_{\text{Essigäther}} + 2\,HO.$$

Als Hauptproduct tritt jedoch bei hinlänglich langer Behandlung mit Chlorgas das Chloral (s. d. Bd. S. 107) auf. Bei Gegenwart von Alkalien bildet das Chlor jedoch hauptsächlich Chloroform und Kohlen-

säure, sowie auch unter Umständen Essigsäure. Dieselben Producte treten auf, wenn man verdünnten Alkohol mit Chlorkalk erwärmt. Das von Hayes hierbei erhaltene Kalksalz, worin er eine eigenthümliche Säure, Chlorweinsäure, annahm, ist das durch Schödler uns bekannte Doppelsalz von essigsaurem Kalk und Chlorcalcium.

Brom wirkt ähnlich wie Chlor auf Alkohol; es wird von demselben unter starker Erhitzung aufgenommen und erzeugt Bromal, Bromwasserstoffsäure, Aethylbromür, Bromkohlenstoff, Ameisensäure und andere nicht näher untersuchte Producte (Löwig).

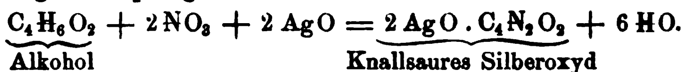
Jod wird von Alkohol ohne Zersetzung mit brauner Farbe gelöst; aber mit der Zeit bildet sich Jodwasserstoffsäure, welche sich mit dem Alkohol zum Theil in Aethyljodür verwandelt. Die übrigen Producte, welche nebenbei entstehen müssen, sind nicht bekannt. Eine Lösung von Kali in Alkohol giebt mit Jod Jodoform und Jodkalium; ersteres scheidet sich auf Zusatz von Wasser aus.

Chlorwasserstoffgas wird von Alkohol in reichlicher Menge absorbirt; beim Erwärmen entweicht Aethylchlorür. Dieselbe Verbindung erhält man auch beim Vermischen von Alkohol mit starker Salzsäure oder mit Schwefelsäure und Kochsalz. Chlorsäure bewirkt in concentrirtem Zustand Entzündung des Alkohols; in verdünnterem Zustande bildet sie unter starker Erwärmung Essigsäure, wobei Chlor frei werden kann (Serullas).

Ueberchlorsäure mischt sich mit Alkohol ohne Veränderung, beim Erhitzen entweichen zuerst Alkoholdämpfe, hierauf Aether, und zuletzt gehen weisse, nach Weinöl riechende Nebel über, wobei der Rückstand sich schwärzt.

Salpetersäure wirkt auf Alkohol, je nach der Concentration, mehr oder weniger lebhaft ein; es findet hierbei theils eine directe Vereinigung statt, indem salpetersaures Aethyloxyd entsteht, theils wirkt die Salpetersäure oxydirend und bildet Aldehyd, Essigsäure, Ameisensäure, Zuckersäure und Oxalsäure, während die hierbei entstandene salpetrige Säure mit dem Alkohol zu salpetrigsaurem Aethyloxyd zusammentritt. Hindert man das Auftreten von salpetriger Säure durch Zusatz von Harnstoff, so entsteht hauptsächlich salpetersaures Aethyloxyd. Man hat auch die Bildung von Blausäure bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Alkohol wahrgenommen.

Je concentrirter die Salpetersäure ist, desto stärker wirkt sie ein; rauchende Salpetersäure erhitzt sich heftig mit Alkohol, bei verdünnter Säure muss man zum Kochen erhitzen, bevor die Einwirkung stattfindet. Bei Gegenwart von salpetersaurem Silberoxyd oder salpetersaurem Quecksilberoxyd scheiden sich Krystalle von knallsaurem Silberoxyd oder Quecksilberoxyd ab, während weisse aldehydhaltige Nebel sich erheben. Diese Bildung von knallsauren Salzen erfolgt durch die Wirkung der salpetrigen Säure auf den Alkohol:



$$\underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}} + 2\,NO_3 + 2\,AgO = \underbrace{2\,AgO\,.\,C_4N_2O_2}_{\text{Knallsaures Silberoxyd}} + 6\,HO.$$

Nebenbei entsteht eine gewisse Menge von Homolactinsäure, welche mit der Glycolsäure, $C_4H_4O_6$, isomer (vielleicht selbst identisch) ist.

Salpetrige Säure giebt mit Alkohol sehr leicht salpetrigsaures Aethyloxyd.

Schwefelsäure wirkt auf Alkohol verschieden ein, je nachdem sie wasserfrei oder wasserhaltig ist. *Wasserfreie Schwefelsäure* wird von Alkohol unter Erhitzung aufgenommen, und bildet schwefelsaures Aethyloxyd. Lässt man die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure langsam vom Alkohol absorbiren, so entsteht Carbylsulfat (wasserfreie Aethionsäure), $C_4H_4 . 4SO_3$, neben Aethionsäure, Aetherunterschwefelsäure (Isäthionsäure), Aetherschwefelsäure und wasserhaltiger Schwefelsäure. Es tritt ferner hierbei stets schweflige Säure auf, so dass eine Oxydation des Alkohols stattfinden muss. Wird die beim Vermischen von Alkohol und wasserfreier Schwefelsäure frei werdende Wärme nicht durch starkes Abkühlen des Gefässes gemässigt, so tritt Schwärzung ein, wobei ähnliche Producte entstehen, wie bei dem Erhitzen von Schwefelsäurehydrat mit Alkohol.

Schwefelsäurehydrat mischt sich mit Alkohol unter starker Wärmeentbindung und bildet Aetherschwefelsäure, in höherer Temperatur Aether, bei noch stärkerer Erhitzung schweflige Säure, ölbildendes Gas, Aetherin, Aetherol, Isäthionsäure und eine schwarze unlösliche Substanz (Aethuminsäure oder Thiomelansäure).

Wenn Schwefelsäurehydrat den Dampf von überschüssigem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur absorbirt, so verwandelt sich fast genau die Hälfte der Schwefelsäure in Aetherschwefelsäure. Bei längerem Digeriren von Schwefelsäurehydrat mit überschüssigem Alkohol bei gelinder Wärme wird indessen eine grössere Menge von Aetherschwefelsäure gebildet. Ist die Schwefelsäure oder der Alkohol mit Wasser verdünnt, so bleibt eine grössere Menge von Schwefelsäure frei. Schwefelsäurehydrat, welches mit 2 Aeq. Wasser verdünnt ist, erzeugt in der Kälte keine Aetherschwefelsäure, wohl aber beim Erhitzen. Da bei der Entstehung von Aetherschwefelsäure stets Wasser frei wird, welches das Schwefelsäurehydrat verdünnt, so kann nie die ganze Menge der Schwefelsäure in Aetherschwefelsäure verwandelt werden. Man hat nämlich:



$$\underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}} + 2(HO . SO_3) = \underbrace{HO . C_4H_5O . 2SO_3}_{\text{Aetherschwefelsäure}} + 2HO.$$

Erhitzt man ein Gemenge von 1 Thl. Alkohol mit 1 oder 2 Thln. Schwefelsäurehydrat, so tritt bei 120° bis 140° C. Sieden ein, und es entweicht neben etwas unverändertem Alkohol hauptsächlich Aether und wenig Wasser. Der Siedepunkt der Mischung steigt hierbei allmälig, und wenig über 160° C. tritt Schwärzung, Entwickelung von schwefliger Säure, ölbildendem Gas und etwas Weinöl ein. Hält man durch Zufluss von Alkohol den Siedepunkt bei etwa 140° C. constant, so destilliren unausgesetzt Aether und Wasser nebst geringen Mengen von Alkohol über. Die hierbei anfangs entstandene Aetherschwefelsäure verwandelt sich mit freiem Alkohol in Aether und Schwefelsäure, welche letztere mit neu hinzukommendem, kälterem Alkohol wieder Aetherschwefelsäure bildet (s. S. 109 d. Bds.).

Dass der Bildung des Aethers die der Aetherschwefelsäure stets vorausgeht, folgt daraus, dass die soweit mit Wasser verdünnte Schwefelsäure, welche keine Aetherschwefelsäure mehr bildet, auch keinen Aether erzeugt, und dass bei dem Abdestilliren des durch concentrir-

tere Säure erzeugten Aethers die Menge der im Rückstande befindlichen Aetherschwefelsäure fortwährend abnimmt (Hennel). (Vergl. Art. Aether.) Auch beim Erhitzen eines Gemenges von Schwefelsäurehydrat und Weingeist in zugeschmolzenen Glasröhren auf 140° C. bildet sich Aether, welcher über der verdünnten Schwefelsäure als leichte Schicht sich erhebt (Graham).

Erhitzt man ein Gemenge von Alkohol mit 3 bis 4 Thln. Schwefelsäurehydrat, so fängt dasselbe bei 160° bis 180° C. an sich zu schwärzen, es verdickt sich, bläht sich stark auf und entwickelt hauptsächlich ölbildendes Gas, dem wechselnde Mengen von schwefliger Säure, Kohlensäure, Kohlenoxydgas, ätherschwefelsaures Aetherol, Essigsäure, Essigäther und Ameisensäure beigemengt sind, während der Rückstand freie Schwefelsäure und Thiomelansäure enthält. Leitet man Alkoholdampf durch eine zum Kochen erhitzte Mischung von 10 Thln. Schwefelsäurehydrat und 3 Thln. Wasser, so erhält man, ohne dass Färbung eintritt (Mitscherlich), fast nur ölbildendes Gas und Wasser:



$$\underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{C_4H_4}_{\text{Oelbildendes Gas}} + 2HO.$$

Phosphorsäure hat eine der Schwefelsäure ähnliche Wirkung auf Alkohol. Im wasserfreien Zustande damit zusammengebracht (indem man Alkoholdämpfe von ihr absorbiren lässt), erhält man Biätherphosphorsäure, $HO.2C_4H_5O.PO_5$, und Aetherphosphorsäure, $2HO.C_4H_5O.PO_5$ (Vögeli). Das Hydrat der Säure lässt sich mit Weingeist vermischen, wobei ein Theil der Säure zu Aetherphosphorsäure wird, während der grössere Theil (gewöhnlich ³/₄) unverbunden bleibt. Beim Erhitzen der Mischung von Phosphorsäure mit wenig Alkohol erhält man keinen Aether, sondern ölbildendes Gas, aber bei überschüssigem Alkohol bildet sich etwas Aether (zwischen 140° und 175° C.), hierauf entwickelt sich ölbildendes Gas und ein saures dickes Destillat (vielleicht phosphorsaures Aethyloxyd).

Fluorwasserstoffgas wird von Alkohol leicht aufgenommen und bildet damit, wie es scheint, Aethylfluorür.

Fluorborgas wird von absolutem Alkohol unter Wärmeentwickelung absorbirt; man erhält eine farblose, saure, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen erst Alkoholdämpfe und Fluorborgas entwickelt, wobei der Siedepunkt fortwährend steigt. Bei 135° C. treten Aetherdämpfe neben Fluorbor auf und bei 170° C. geht eine dicke Flüssigkeit über, welche durch Zersetzung des Aethers entstanden zu sein scheint. Der Rückstand enthält Borfluorwasserstoffsäure (Kuhlmann).

Fluorsiliciumgas verwandelt gleichfalls den Alkohol in eine an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen Aetherdämpfe entwickelt (Marchand).

Viele Chlorverbindungen verwandeln sich mit Alkohol in Aethylchlorür und eine zusammengesetzte Aetherart. Phosphorchlorid (PCl_3) liefert z. B. neben Aethylchlorür ätherphosphorige Säure, Borchlorid giebt Aethylchlorür und borsaures Aethyloxyd; Kieselchlorid in gleicher Weise Aethylchlorür und kieselsaures Aethyloxyd, Schwefelchlorür liefert Aethylchlorür und schwefligsaures Aethyloxyd.

Chlorammonium, Jodammonium veranlassen, wenn sie in zu-

geschmolzenen Röhren mit Alkohol auf 260° C. erhitzt werden, die Bildung von Aether. Bei 400° C. ist die Zersetzung des Alkohols fast vollständig und beim Erkalten theilt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, deren obere aus Aether besteht; die untere wässerige Schicht enthält Chlorwasserstoff- oder Jodwasserstoffsalze von Aethylammoniaken, worunter das Aethylamin am reichlichsten vorkommt (Berthelot). Auch Jodquecksilber veranlasst beim Erhitzen mit Alkohol in zugeschmolzenen Röhren die Bildung von Aether.

Kalium und Natrium entwickeln aus wasserfreiem Alkohol Wasserstoffgas, dessen Stelle sie einnehmen; das gebildete Aethyloxyd-Kali oder Aethyloxyd-Natron krystallisirt aus der gesättigten Flüssigkeit.

Das Aethyloxyd-Kali, $C_4H_5O.KO = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\K\end{matrix}\right\}O_2$ (Liebig), bildet farblose Krystalle, welche bei Abwesenheit von Feuchtigkeit und Kohlensäure sich unverändert erhalten, und 80° C. ohne Veränderung ertragen. Durch Wasser wird die Verbindung in Kalihydrat und Alkohol zerlegt. Bei Einwirkung von schwefelsaurem Ammoniumoxyd, soll sich schwefelsaures Kali und Aethyloxyd-Ammoniumoxyd bilden.

Das Aethyloxyd-Natron, $C_4H_5O.NaO = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\Na\end{matrix}\right\}O_2$, krystallisirt in breiten Blättern und gleicht in seinem Verhalten der vorhergehenden Verbindung.

Kalihydrat scheint beim Auflösen in absolutem Alkohol dieselbe Verbindung zu bilden, wenigstens verhält sich die Lösung gegen Reagentien genau wie die des Aethyloxydkalis in Alkohol. Sie oxydirt sich leicht an der Luft und färbt sich braun unter Bildung von Aldehydharz, essigsaurem und ameisensaurem Kali. Die Oxydation findet rascher in der Wärme als in der Kälte statt. Dampft man die Lösung kochend ein, so geht Alkohol über, der durch einen eigenthümlichen Geruch charakterisirt ist, und bei einer gewissen Concentration schäumt der Rückstand plötzlich stark auf, scheidet eine kohlige Masse oben ab und enthält hierauf kohlensaures und essigsaures Kali. Durch Zusatz von Wasser lässt sich diese Schwärzung hindern. Beim Schmelzen des Kalihydrats wird auch die anfangs geschwärzte Masse wieder entfärbt.

Erhitzt man ein mit Alkohol befeuchtetes Gemenge von Kalihydrat und Kalkhydrat, so entweicht, ohne dass Schwärzung eintritt, Wasserstoffgas, dem sehr wenig Sumpfgas beigemengt ist, und der Rückstand enthält essigsaures Salz, welches bei stärkerem Erhitzen Sumpfgas und kohlensaures Salz liefert.

Leitet man Alkoholdämpfe in einer der Glühhitze nahen Temperatur über wasserfreie Erdalkalien (namentlich Baryt), so erhält man ein Gemenge von ölbildendem Gas, Sumpfgas und Wasserstoffgas, während kohlensaurer Baryt hinterbleibt. Vermuthlich entsteht anfangs ölbildendes Gas und Barythydrat, welches letztere mit weiterem Alkohol Essigsäure und Wasserstoff liefert. Das entstandene essigsaure Salz wird in Berührung mit überschüssigem Barythydrat in Sumpfgas und kohlensaures Salz zerlegt.

Viele Chlorverbindungen der Metalle geben (besonders die der schweren Metalle) mit Alkohol Aethylchlorür, häufig auch, besonders in höherer Temperatur, Aether, sowie bei noch stärkerer Hitze Weinöl (Kuhlmann). Chloraluminium bildet beim Erhitzen mit Alkohol zwischen 170° bis 200° C. Aethylchlorür, später Salzsäure, während

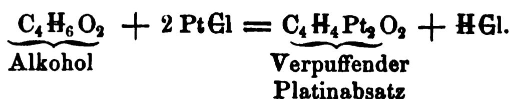
Thonerde hinterbleibt. Eisenchlorid liefert beim Erhitzen mit wasserfreiem Alkohol bei 130° bis 140° C. Aethylchlorür und Aether, in höherer Temperatur Salzsäure und Wasser, während Eisenoxyd und etwas Eisenchlorid hinterbleibt. Das Eisenchlorür soll, nach Döbereiner, den absoluten Alkohol schon bei mässiger, nicht bis zum Kochpunkte des Weingeistes steigender Wärme in Aether und Wasser verwandeln. Antimonsuperchlorid, $SbCl_5$, mischt sich mit wasserfreiem Alkohol unter starker Erhitzung; das Gemenge entwickelt, wenn es überschüssigen Alkohol enthält, bei 140° bis 170° C. Aethylchlorür, dem Aether beigemengt zu sein scheint; später kommt Salzsäure, der Rückstand besteht wesentlich aus Algarothpulver; bei überschüssigem Antimonsuperchlorid geht schon bei 85° C. Aethylchlorür über. Aehnlich verhält sich Antimonchlorür ($SbCl_3$).

Zinkchlorid bildet mit wasserfreiem Alkohol erhitzt hauptsächlich Aethylchlorür und wenig Aether; mit wasserhaltigem Alkohol erhält man bei 130° bis 150° C. Aether mit unverändertem Alkohol gemengt, von 155° C. an Aether mit Wasser, dem sich immer mehr Weinöl beimischt. Zuletzt erscheint nur Weinöl und Wasser, aber kein ölbildendes Gas. Es geht hierbei unausgesetzt etwas Salzsäure mit über, und der Rückstand besteht aus basischem Chlorzink.

Zinnchlorid verwandelt beim Erhitzen den Alkohol in Aether und Aethylchlorür, während ein Rückstand von Zinnoxyd bleibt. Bei Anwendung eines Ueberschusses von Zinnchlorid destillirt dieses zuerst unverändert, bei 180° C. kommt eine Verbindung desselben mit Aethylchlorür (oder Alkohol). Ist dagegen eine grössere Menge von Alkohol zugegen, so destillirt anfangs unzersetzter Alkohol, zwischen 140° und 170° C. aber ein Gemenge von Aether und Aethylchlorür, dann bei 185° C. die obige Verbindung von Aethylchlorür mit Zinnchlorid, während im Rückstande viel Zinnoxyd bleibt. Zinnchlorür giebt beim Erhitzen mit Alkohol viel Aether, kein Aethylchlorür (Marchand).

Chlorchromsäure (chromsaures Chromsuperchlorid), $CrClO_2$, entwickelt beim Vermischen mit Alkohol viel Wärme, so dass leicht Entzündung eintritt, und es entsteht dabei viel schwerer Salzäther, während die Lösung Chromchlorid enthält (Wöhler).

Platinchlorid giebt beim Eindampfen mit Alkohol Aldehyd, Aethylchlorür und Salzsäure. Die Lösung färbt sich dabei braun, setzt ein schwarzes Pulver ab und enthält Aetherplatinchlorid (entzündliches Platinsalz) gelöst (Zeise). Das schwarze Pulver (verpuffender Platinabsatz) entsteht hauptsächlich, wenn das Platinchlorid etwas Chlorür enthält. Beim Kochen von Alkohol mit Platinchlorür wird nämlich letzteres unter Entwickelung von Aethylchlorür ganz in das schwarze Pulver verwandelt. Als wahrscheinliche Zersetzungsgleichung lässt sich annehmen:



$$\underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}} + 2\,PtCl = \underbrace{C_4H_4Pt_2O_2}_{\text{Verpuffender Platinabsatz}} + HCl.$$

Quecksilberchlorid wird in alkoholischer Lösung sehr langsam in Quecksilberchlorür verwandelt; fällt man durch Zusatz von Kalihydrat das Quecksilberoxyd aus, so erhält man unter Wärmeentwickelung einen grauen Brei, welcher reducirtes Quecksilber enthält; bei der Destillation geht essigsaures Aethyloxyd über (Duflos).

Sobrero und Selmi erhielten unter ähnlichen Umständen einen Körper mit basischen Eigenschaften; doch gelang es weder Werther noch Gerhardt, denselben wieder darzustellen. Man versetzt eine Auflösung von Quecksilberchlorid in 40procentigem Alkohol bei etwa 50° C. mit einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat, bis zur stark alkalischen Reaction, wobei ein gelber Niederschlag entsteht, welcher Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Quecksilber enthält. Der hierbei erhaltene gelbe Niederschlag lässt sich auf etwa 200° C. ohne Zersetzung erhitzen; in etwas höherer Temperatur zersetzt er sich unter Explosion, ohne Rückstand zu hinterlassen. Beim Erhitzen im feuchten Zustande, wobei die Zersetzung weniger heftig ist, liefert er metallisches Quecksilber und Essigsäure. In Salzsäure löst er sich schon in der Kälte unter Entwickelung eines flüchtigen Stoffes von angreifendem Geruch; durch Condensation der Dämpfe erhält man eine Flüssigkeit, welche mit Silbersalzen Chlorsilber und ein lösliches krystallisirbares Silbersalz giebt. Schwefelsäure löst den gelben Niederschlag und giebt mit ihm ein lösliches Salz. Auch in Salpetersäure ist er löslich; Kali fällt aus dieser Lösung einen grauen Niederschlag, der mit Salzsäure Dämpfe eines flüchtigen Körpers entwickelt. Beim Kochen mit Salmiaklösung löst sich der gelbe Niederschlag unter Entwickelung von Ammoniak auf und bildet ein krystallisirbares Salz. Auch beim Kochen mit einer Quecksilberchlorid-Lösung erhält man eine krystallinische Verbindung.

Alkohol fällt nicht eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, welche überschüssige Säure enthält; beim Erhitzen scheidet sich ein farbloser krystallinischer Niederschlag ab, eine Verbindung von salpetersaurem Aethyloxyd mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, $C_4H_5O . NO_5 + 3 Hg_2O . NO_5$. Unter dem Mikroskop erscheint derselbe in sechsseitigen Tafeln oder sechsspitzigen Sternen. In Wasser und Alkohol ist er unlöslich; beim Erhitzen zersetzt er sich unter schwacher Explosion. Bei der Entstehung dieser Verbindung findet zugleich eine Oxydation des Alkohols zu Aldehyd und eine Bildung von salpetersaurem Quecksilberoxydul statt (Gerhardt). In Salzsäure ist die Verbindung unter Entwickelung eines stechenden Geruchs löslich. Kali scheidet aus dieser Lösung Quecksilberoxyd ab.

Cyanquecksilber liefert, in alkoholischer Lösung mit Chlor behandelt, eigenthümliche Producte. Nach Aimé entweichen durch die eintretende Wärmeentwickelung Dämpfe eines sehr flüchtigen Körpers, der durch Abkühlung condensirt und durch Waschen mit Wasser von Weingeist befreit werden kann. Man erhält so eine unter 50° C. kochende Flüssigkeit von 1,12 specif. Gewicht, vom angreifenden Geruch des Chlorcyans, und der Blausäure ähnlichem Geschmack. (Vielleicht ist diese Flüssigkeit mit dem von Wurtz entdeckten Chlorcyanwasserstoff, $Cy_3 Cl_2 H$, identisch.) Unter kaltem Wasser zersetzt sie sich langsam, schneller beim Erhitzen damit. In Weingeist und Aether ist sie leicht löslich, aus ersterem durch Wasser fällbar. Beim Stehen der alkoholischen Lösung scheiden sich in Wasser lösliche Krystalle aus. Wahrscheinlich ist die Bildung dieses Products unabhängig von der Gegenwart des Alkohols.

Stenhouse erhielt beim Einleiten von Chlor in eine alkoholische Lösung von Cyanquecksilber, worin überschüssiges Cyanquecksilber suspendirt war, bei gutem Abkühlen mit kaltem Wasser eine eigenthümliche krystallisirbare Verbindung. Er setzte das Einleiten von Chlorgas so lange fort, bis unter heftigem Aufbrausen Entwickelung von

Kohlensäure eintrat, und viele Krystalle von Salmiak sich absetzten. Auf Zusatz von Wasser löst sich beim Erwärmen der Salmiak auf, während die neue Verbindung in farblosen Nadeln auskrystallisirt.

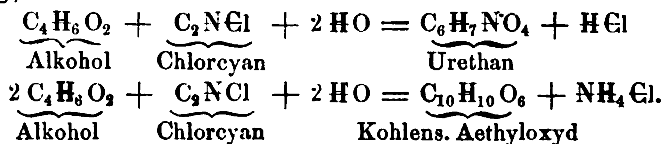
Dieselbe Verbindung erhält man beim Einleiten von Chlorgas in eine Mischung von concentrirter Blausäure und Alkohol, bis Kohlensäureentwickelung eintritt.

Die Verbindung — $C_8 H_7 N Cl O_4$ — bildet weisse, seidenglänzende, dem schwefelsauren Chinin ähnliche Nadeln. Sie löst sich wenig in kaltem Wasser oder Ammoniak, etwas mehr in kochendem Wasser, woraus sie beim Erkalten unverändert krystallisirt. In Aether und Weingeist ist sie leicht löslich. Auch in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich bei gelindem Erwärmen und wird durch Zusatz von Wasser unverändert abgeschieden. Aehnlich verhält sie sich gegen Salpetersäure. Sie ist geschmack- und geruchlos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Beim Erhitzen auf 120° C. schmilzt sie und sublimirt dabei theilweise. Beim Anzünden verbrennen die Dämpfe mit gelber, nicht russender Flamme. Kochendes Kali löst sie unter Ammoniakentwickelung mit brauner Färbung. S t e n h o u s e nimmt die Formel $C_8 H_7 N Cl O_4$ für diesen Körper an; verdoppelt man dieselbe, so kann er als eine Verbindung von 3 Aeq. Aldehyd mit 2 Aeq. Chlorcyan und 2 Aeq. Wasser betrachtet werden:



$$C_{16} H_{14} N_2 Cl_2 O_8 = 3\,(C_4 H_4 O_2) + 2\,C_2 N Cl + 2\,HO.$$

Andere Producte erhält man, wenn man gasförmiges Chlorcyan, welches man durch Behandlung von Cyanquecksilber mit Chlorgas entwickelt, in Alkohol leitet. Das Gas wird hierbei leicht vom Alkohol absorbirt, ohne sogleich darauf einzuwirken. Nach einigen Tagen, schneller bei Gegenwart von etwas Wasser oder beim Erwärmen auf 80° C., scheidet sich Chlorammonium ab und in der filtrirten Flüssigkeit findet man Aethylchlorür, Urethan und kohlensaures Aethyloxyd in überschüssigem Alkohol gelöst. Bei der Destillation geht anfangs Chloräthyl, später bei 80° bis 130° C. Alkohol und kohlensaures Aethyloxyd über, bei 180° C. destillirt dann Urethan. Aus der mittleren Portion kann durch Zusatz von Wasser das kohlensaure Aethyloxyd als Oelschicht abgeschieden werden (W u r t z). Urethan und kohlensaures Aethyloxyd verdanken zwei verschiedenen Zersetzungsweisen ihre Entstehung; es ist nämlich:



$$\underbrace{C_4 H_6 O_2}_{\text{Alkohol}} + \underbrace{C_2 N Cl}_{\text{Chlorcyan}} + 2\,HO = \underbrace{C_6 H_7 N O_4}_{\text{Urethan}} + H Cl$$

$$\underbrace{2\,C_4 H_6 O_2}_{\text{Alkohol}} + \underbrace{C_2 N Cl}_{\text{Chlorcyan}} + 2\,HO = \underbrace{C_{10} H_{10} O_6}_{\text{Kohlens. Aethyloxyd}} + NH_4 Cl.$$

Viele o r g a n i s c h e S ä u r e n vereinigen sich bei dem Digeriren mit Alkohol zu z u s a m m e n g e s e t z t e n A e t h e r a r t e n, wobei Wasser austritt. Bei manchen Säuren, z. B. Essigsäure und Buttersäure findet dies sehr schnell statt, andere wie Oxalsäure, Hippursäure, müssen längere Zeit mit Alkohol bei gelinder Wärme in Berührung bleiben, bevor eine ansehnliche Menge der Verbindung sich gebildet hat. Wieder andere Säuren, wie Benzoësäure, geben hierbei nicht die geringste Menge von Aetherverbindung; diese bildet sich aber in grosser Menge, wenn in die alkoholische Lösung der Säure Salzsäuregas eingeleitet wird. Auch hierbei unterstützt Wärme die Entstehung der Verbindung. Auch an-

dere stärkere Säuren, wie z. B. Schwefelsäure, befördern die Bildung der zusammengesetzten Aetherarten.

Die mehrbasischen organischen Säuren geben beim Digeriren mit Alkohol häufig Aethersäuren, d. h. Verbindungen, in welchen ein Theil des Wassers in dem Säurehydrat durch Aethyloxyd vertreten ist. Weinsäure, Traubensäure u. a. liefern bei dem Digeriren mit Alkohol Aetherweinsäure und Aethertraubensäure; andere zweibasische Säuren, z. B. Oxalsäure, verwandeln sich bei längerem Digeriren mit Alkohol in neutrale Aetherarten. Besonders leicht gehen die wasserfreien einbasischen Säuren beim Erwärmen mit Alkohol in Aetherarten über.

Verbindungen des Alkohols. Der Alkohol vereinigt sich mit verschiedenen wasserfreien Salzen, wobei er gewissermaassen das Krystallwasser in den krystallisirten Salzen vertritt. Diese Verbindungen, woraus der Alkohol durch die Wärme nur zum Theil unverändert ausgetrieben werden kann, hat Graham, der sie zuerst untersuchte, Alkoholate (s. d. Art.) genannt. Der Alkohol löst ferner viele feste Körper, Flüssigkeiten und Gase auf.

Alkoholische Lösungen. Der Alkohol absorbirt viele Gase; die in Wasser in reichlicher Menge löslichen Gase (wie Salzsäure, Ammoniak, schweflige Säure u. a.) werden auch in sehr grosser Menge von Alkohol aufgenommen; die in Wasser nur in kleinen Quantitäten löslichen Gase werden auch von Alkohol in geringeren Mengen aufgenommen; doch löst Alkohol oft mehr von denselben als Wasser. Die Menge der aufgelösten Gase steht in directem Verhältniss zu dem Drucke welchem das Gas ausgesetzt ist, nimmt aber mit steigender Temperatur ab, ähnlich wie dies für die Absorption der Gase in Wasser stattfindet. Bezeichnet man als Absorptionscoëfficient c die von der Volumeneinheit Alkohol aufgelösten Gasvolume, so wird derselbe nach den Versuchen von Carius durch folgende Formeln dargestellt:
Grubengas, $c = 0{,}522586 - 0{,}0028655\,t + 0{,}0000142\,t^2$,
Kohlenoxydgas, $c = 0{,}20443$ (unveränderlich von 0° bis 25°),
Kohlensäuregas, $c = 4{,}32955 - 0{,}093950\,t + 0{,}0012400\,t^2$,
Oelbildendes Gas, $c = 3{,}594984 - 0{,}0577162\,t + 0{,}0006812\,t^2$,
Sauerstoffgas, $c = 0{,}28397$ (unveränderlich zwischen 0° und 25°),
Schwefligsaures Gas, $c = 327{,}798 - 16{,}84370\,t + 0{,}806600\,t^2$,
Schwefelwasserstoffgas, $c = 17{,}891 - 0{,}655980\,t + 0{,}0066100\,t^2$,
Stickstoffgas, $c = 0{,}126338 - 0{,}0004180\,t + 0{,}000006\,t^2$,
Stickstoffoxydgas, $c = 0{,}31606 - 0{,}0034870\,t + 0{,}000049\,t^2$,
Stickstoffoxydulgas, $c = 4{,}17805 - 0{,}0698160\,t + 0{,}006090\,t^2$.
Die erste Zahl bezeichnet hier jedesmal die Anzahl der von 1 Vol. Alkohol bei 0° C. absorbirten Volume der betreffenden Gasarten.

Auch von folgenden Gasen absorbirt Alkohol weit grössere Mengen als Wasser: Methyl, Aethyl, Methyloxyd, Methylchlorür, Cyan (23 Volume), Chlorcyan (100 Volume), Chlorkohlenoxydgas (12 Volume), Phosphorwasserstoff ($^1/_2$ Vol.).

Mit vielen Flüssigkeiten lässt sich der Alkohol in jedem Verhältnisse vermischen, von anderen nimmt er nur eine gewisse Menge auf. Auch von vielen festen Körpern löst er ansehnliche Mengen auf. Das Speciellere wird bei den betreffenden Körpern stets angeführt werden; wir erwähnen hier von den organischen Verbindungen nur, dass besonders die Kohlenwasserstoffe, flüchtige sauerstoffhaltige Oele, Harze, viele Farbstoffe, fette Oele und Fette, Alkaloïde (namentlich alle sauer-

stofffreien) und die meisten Säuren in Alkohol löslich sind. Von den Salzen der unorganischen Säuren sind fast alle in Wasser unlöslichen oder schwerlöslichen in Alkohol unlöslich, während die sehr leicht in Wasser löslichen Salze in der Regel auch in Alkohol löslich sind, besonders die zerfliesslichen Salze. Ist der Alkohol wasserhaltig, so nimmt sein Lösungsvermögen für die meisten Salze zu.

Von den Mischungen des Alkohols sind die mit Wasser von überwiegender Wichtigkeit. Je nach der Menge von Wasser erhalten dieselben verschiedene Bezeichnungen:

Branntwein (40 bis 50 Volumproc. Alkohol), Spiritus (Sprit) 70 bis 85 Volumproc. Alkohol), welcher letztere wieder von den Pharmakopöen als *Spiritus vini rectificatus* und *Spiritus vini rectificatissimus* unterschieden wird.

Pelouze hat einige Unterschiede in dem Verhalten alkoholischer Lösungen (namentlich von Säuren) von dem wässeriger Lösungen angegeben, welche wir anführen wollen. Die Mischung von concentrirter Schwefelsäure mit absolutem Alkohol zersetzt die kohlensauren Salze nicht, wohl aber die essigsauren. Eine Lösung von Chlorwasserstoffgas in Alkohol zersetzt nicht das kohlensaure Kali, wohl aber kohlensauren Kalk und kohlensaures Natron. Eine Mischung von Salpetersäure mit Alkohol verhält sich ähnlich, insofern sie auf kohlensaures Kali nicht wirkt, während kohlensaurer Kalk und andere kohlensaure Salze unter heftigem Aufbrausen zersetzt werden. Eine Lösung von essigsaurem Kali in Alkohol wird durch Einleiten von Kohlensäure in zweifach-kohlensaures Kali und freie Essigsäure verwandelt, welche letztere zum Theil mit dem Alkohol Essigäther bildet. *A. S.*

Alkohol, Abscheidung und Bestimmung. Aus wässerigen Flüssigkeiten, die ausser Alkohol und Wasser keine flüchtigen Substanzen enthalten, lässt sich der Weingeist leicht abscheiden durch Destillation und nöthigenfalls Rectification. Enthält die Flüssigkeit noch flüchtige Säuren wie Essigsäure und dergleichen, so müssen diese zuerst vor dem Destilliren durch etwas überschüssiges reines oder kohlensaures Alkali gebunden sein. Unter „Alkoholometrie" ist angegeben, wie dann der Gehalt an Alkohol in wässerigem Weingeist ermittelt werden kann. So verfährt man z. B. bei der Bestimmung des Alkoholgehalts in Bier, Wein (s. d. Art.) und ähnlichen Flüssigkeiten, wo hinreichend Substanz vorhanden ist, und wo die Substanz verhältnissmässig alkoholreich ist.

Eine andere Behandlung ist aber nöthig, wo es sich um Nachweisung äusserst geringer Mengen Alkohol handelt, sei es bei technischen Producten, die vielleicht nur in kleiner Quantität zu Gebote stehen, sei es dass man z. B. im Fall des Todes eines Betrunkenen den Weingeist im menschlichen Körper nachzuweisen habe. Man wird die zu untersuchende Substanz in einer Retorte im Wasserbade erhitzen, nachdem die freien Säuren zuerst durch Zusatz von Alkali abgestumpft sind. Das Destillat wird oft viel zu wässerig sein, um entschieden die Eigenschaften des Alkohols erkennen zu lassen; man rectificirt es daher mit frisch geglühtem kohlensauren Kali oder Chlorcalcium nöthigenfalls einige Mal im Wasserbade. Das Destillat muss dann den Geruch des Alkohols zeigen; es lässt sich entzünden, wenigstens wenn es in einem Löffel erhitzt ist. Es reducirt die Chromsäure aus dem chrom-

sauren Kali bei Zusatz von Schwefelsäure, das hierbei zu erhaltende Destillat zeigt gegen Kalilauge oder salpetersaures Silberoxyd die Reaction des Aldehyds. Bringt man die Flüssigkeit anf eine flache Schale unter eine Glasglocke mit einigen Uhrgläschen von säurefreiem Platinmohr, so bildet sich bald Essigsäure, die durch den Geruch und ihre Reaction zu erkennen ist.

Auf diesem Verhalten der Alkoholdämpfe gegen Platinmohr gründet Buchheim eine Methode geringe Spuren von Alkohol aufzufinden; er bringt die Suhstanzen, die nöthigenfalls mit Alkali neutralisirt sind, in eine tubulirte Retorte, in deren Hals dann ein Schiffchen mit Platinmohr bis nahe an den Bauch eingeschoben wird; an jedem Ende des Schiffchens ist etwas Lackmuspapier so angebracht, dass es mit dem Platin in Berührung ist. Erwärmt man nun die Retorte ganz schwach im Wasserbade, so wird sich, wenn Alkohol vorhanden ist, durch Bildung von Essigsäure das Lackmus dort röthen, wo es mit dem Platinmohr in Berührung ist. *Fe.*

Alkoholate [1]) nennt Graham die Verbindungen von Salzen mit Alkohol, worin letzterer gewissermaassen Krystallwasser vertritt, und daher Krystallalkohol genannt werden kann. Sie sind meistens krystallisirbar und werden schon durch Wasser zersetzt, weshalb sie nur beim Zusammenkommen von absolutem Alkohol mit wasserfreien Salzen sich bilden, wobei Wärmeentwickelung stattfindet.

Salpetersaure Magnesia mit Krystallalkohol, $MgO . NO_5 + 3 C_4 H_6 O_2$. Wasserfreie salpetersaure Magnesia wird in absolutem Alkohol gelöst; beim Erkalten in Eis erhält man eine dem Margarin ähnliche Krystallmasse.

Chlorcalcium mit Krystallalkohol, $Ca Cl + 2 C_4 H_6 O_2$, krystallisirt beim Erkalten einer warm gesättigten Lösung von geschmolzenem Chlorcalcium in absolutem Alkohol auf 0° C. Nach dem Pressen zwischen Papier bildet es eine weiche, fettartige Masse. Es entwickelt bei der trockenen Destillation nur Kohlenwasserstoff.

Enthält der Alkohol eine geringe Menge von Wasser (z. B. 1 Procent), so erhält man beim Auflösen von Chlorcalcium und Eindampfen der Lösung zur Syrupconsistenz theils eine krystallinische, nach dem Pressen zwischen Papier ziemlich weiche Masse, theils einen Syrup, der im Vacuum über Schwefelsäure fest und trocken wird. Die Zusammensetzung sowohl der Krystalle als der eingetrockneten Masse ist, nach Chodnew, $3 Ca Cl + 2 C_4 H_6 O_2 + 2 HO$. Entweder ist dies nur ein Gemenge von Chlorcalcium-Alkoholat und wasserhaltigem Chlorcalcium, oder eine Verbindung von Chlorcalcium mit Krystallalkohol und Krystallwasser.

Zinkchlorid mit Krystallalkohol, $Zn Cl + C_4 H_6 O_2$. Beim Auflösen von Zinkchlorid in Alkohol und Erkalten erhält man eine krystallisirte Verbindung, welche beim Erhitzen Alkohol, Aethylchlorür, Salzsäure und Zinkoxyd liefert, aber keinen Aether.

---

[1]) Literatur: Graham, Philos. Magaz. Annal. T. IV, p. 265 u. 331; Pogg. Annal. Bd. XV, S. 150. — Chodnew, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXI, S. 256; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIX, S. 108. — Lewy, Compt. rend. T. XXI, p. 371. — E. Robiquet, Journ. de Pharm. [3.] T. XXVI, p. 161.

Zinnchlorid mischt sich mit absolutem Alkohol unter starker Wärmeentwickelung; vermeidet man zu heftige Einwirkung durch Abkühlen von aussen, verdampft den überschüssigen Alkohol im Vacuum neben Schwefelsäure und Stücken von Kalihydrat, so hinterbleiben prismatische, in Alkohol leicht lösliche Krystalle, die beim Erkalten der Lösung unter 0°C. wieder unverändert erhalten werden. Ihre Zusammensetzung ist ausdrückbar durch die Formel $Sn_2 Cl_3 O + 2 . C_4 H_6 O_2$ (Lewy). Bei ihrer Bildung muss entweder Aethylchlorür entstanden oder der Alkohol nicht ganz wasserfrei gewesen sein, so dass basisches Zinnchlorid entstand. Die Krystalle schmelzen leicht, und destilliren bei 180°C. ohne bedeutende Veränderung. Mit überschüssigem Alkohol erhitzt, zersetzt sich die Verbindung, wie früher angegeben.

Durch Erkalten einer Mischung von 11,5 Thln. wasserfreiem Alkohol und 32,4 Thln. Zinnchlorid in einer Kältemischung, erhielt Robiquet ein weisses Pulver, das in absolutem Alkohol gelöst, beim Eindampfen im Vacuum über Schwefelsäure, Krystalle von der Zusammensetzung $C_4 H_6 O_2 + Sn Cl_2$ gab.

Alkohol giebt mit Baryt eine Verbindung $BaO + C_4 H_6 O_2$. Man erhält dieselbe durch Zusatz von wasserfreiem Baryt zu absolutem Alkohol, Abfiltriren der Flüssigkeit von dem Ungelösten, und abermaligen Zusatz von Aetzbaryt. Kocht man hierauf die alkoholische Lösung, so scheidet sich ein körniger Niederschlag von obiger Zusammensetzung ab, der beim Erkalten sich wieder löst. Durch Zusatz von Wasser wird aus der Lösung Barythydrat gefällt (Berthelot[1]).

Auch folgende Körper krystallisiren, wenn sie aus Lösungen in wasserfreiem Alkohol anschiessen, in Verbindung mit Krystallalkohol: Aetzbaryt, Eisenchlorid, Eisenchlorür, salpetersaurer Kalk und Manganchlorür (Graham). *A. S.*

Alkoholatur nennt man in der Pharmacie Mischungen von frisch ausgepressten Pflanzensäften mit Alkohol, im Gegensatz zu den Tincturen, welche mit Alkohol bereitete Auszüge aus trockenen Substanzen sind. Durch den Weingeistzusatz scheiden sich entweder gleich oder nach einiger Zeit aus den Säften solche Substanzen aus, welche sonst leicht ein Verderben durch Gährung oder Sauerwerden veranlassen, die medicinisch wirksamen Stoffe bleiben aufgelöst. Nach dem Filtriren, welches bei später vielleicht noch einmal eingetretener Trübung wiederholt werden muss, hat man Arzneien, die sich durch Wirksamkeit und Haltbarkeit empfehlen. *Wp.*

Alkoholbasen nennt man häufig die aus Ammoniak durch Vertretung von Wasserstoff durch Alkoholradicale abzuleitenden Verbindungen. Als allgemeine Entstehungsweise derselben ist die Einwirkung der Chlor-, Jod-, oder Bromverbindungen der Alkoholradicale auf Ammoniak anzuführen; doch kennt man noch viele andere Bildungsweisen derselben. (Vergl. Basen, organische.) *A. S.*

Alkohole. Man kennt jetzt eine grosse Anzahl organischer Verbindungen, welche dem Weingeist (Alkohol) in vielen Beziehungen

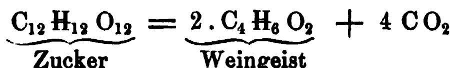
[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLVI, p. 222.

ähnlich sind, und daher mit ihm eine natürliche Familie bilden; man nennt dieselben nach dem zuerst und am besten bekannten Gliede im Allgemeinen Alkohole. Zuerst wurde der Holzgeist (Methyl-Alkohol) als eine dem Weingeist in jeder Beziehung entsprechende Verbindung von Dumas und Peligot (1835) erkannt; sowie im folgenden Jahr das von Chevreul früher dargestellte Aethal als Cetyl-Alkohol benannt wurde; später reihte sich nach den Versuchen von Cahours und Balard daran das Kartoffelfuselöl als Amyl-Alkohol. Diese drei homologen Alkohole bildeten längere Zeit eine abgeschlossene Gruppe, welcher man häufig das Glycerin, das jedoch in Zusammensetzung und im Verhalten in verschiedener Beziehung von den drei anderen Verbindungen abwich, als einen verwandten Körper anreihte. Als nächstes Glied der Familie der Alkohole stellte Brodie 1848 das Cerotin (Cerotyl-Alkohol) dar, sowie später das Melissin (Melisyl-Alkohol); Strecker (1849) das Styron (Zimmt-Alkohol), das jedoch einer anderen homologen Reihe als der Weingeist angehört. Bouis entdeckte (1851) den Capryl-Alkohol, Wurtz (1852) den Butyl-Alkohol, Chancel (1853) den Propyl-Alkohol und Faget (1853) den Caproyl-Alkohol (Hexyl-Alkohol). In demselben Jahre stellte Cannizaro den Benzyl-Alkohol zuerst dar, Kraut (1854) den Cumin-Alkohol; Hofmann und Cahours (1856) den Allyl-Alkohol. Neuerdings (1856) hat Wurtz den einer zweibasischen Säure entsprechenden Alkohol $C_4H_6O_4$, Glycol genannt, entdeckt. Die Alkohole sind theils Flüssigkeiten, theils bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper, welche beim Erhitzen ohne Zersetzung flüchtig sind. Die Alkohole enthalten sauerstofffreie organische Radicale in Verbindung mit 2 Aeq. Sauerstoff und 1 Aeq. Wasserstoff, und lassen sich daher als Oxydhydrate der organischen Radicale ansehen; man schreibt ihre Formel allgemein: $\left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\} O_2$ oder $RO . HO$. Der Wasserstoff dieser Alkohole lässt sich durch Metalle, sowie auch durch organische Radicale vertreten; zu letzteren Verbindungen gehören die zahlreichen zusammengesetzten Aetherarten.

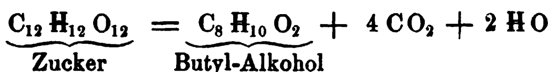
Insofern die Alkohole durch Metalle vertretbaren Wasserstoff enthalten, nähern sie sich den Säuren: sie reagiren jedoch nicht sauer, und die Metallverbindungen derselben werden sehr leicht, schon durch Wasser, zersetzt. Die Verbindungen der Alkohole, in welchen das eine Aequivalent Wasserstoff durch Säureradicale ersetzt ist, sind neutrale, meist ohne Zersetzung flüchtige, durch Säuren wenig veränderliche Verbindungen, welche jedoch durch Alkalien leicht zersetzt werden. Ausser diesen neutralen Aetherarten vereinigen sich die Alkohole noch mit Säuren (z. B. Schwefelsäure) zu gepaarten Säuren, welche stets die Elemente des Säurehydrats und des Alkohols, minus einer gewissen Anzahl Wasseräquivalente enthalten. Diese Aethersäuren sättigen weniger Base als die darin enthaltene Säure in freiem Zustande, und zwar im Allgemeinen für je zwei Aequivalente Wasser, welche bei der Vereinigung von Säurehydrat und Alkohol ausgeschieden wurden, 1 Aeq. Basis weniger als die freie Säure. Diese sauren Verbindungen der Alkohole werden im Allgemeinen leichter als die neutralen durch Wasser zersetzt. — Was die Bildungsweise der Alkohole betrifft, so lässt sich angeben:

Viele entstehen durch Gährungsprocesse aus Zucker, wobei

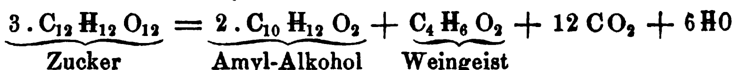
dieser je nach den Umständen verschiedene Umsetzungen erleiden kann. Obgleich die Hauptmasse des Zuckers hierbei Weingeist liefert, so beobachtet man doch stets das Auftreten anderer, meist durch ihren starken Geruch leicht bemerklicher Stoffe, von welchen besonders das sogenannte Fuselöl genauer untersucht wurde, worin Amyl-Alkohol, Butyl-Alkohol, Propyl-Alkohol und Caproyl-Alkohol (letztere zwei im Fuselöl aus Weintrebern-Branntwein, erstere im Kartoffelfuselöl) sich fanden. Beispielsweise führen wir die Gleichungen an, durch welche wir uns die Entstehung des Aethyl-Alkohols, Butyl-Alkohols und Amyl-Alkohols versinnlichen können:



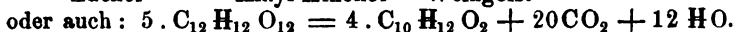
$$\underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker}} = \underbrace{2 . C_4H_6O_2}_{\text{Weingeist}} + 4\,CO_2$$



$$\underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker}} = \underbrace{C_8H_{10}O_2}_{\text{Butyl-Alkohol}} + 4\,CO_2 + 2\,HO$$



$$\underbrace{3 . C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker}} = \underbrace{2 . C_{10}H_{12}O_2}_{\text{Amyl-Alkohol}} + \underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Weingeist}} + 12\,CO_2 + 6\,HO$$



oder auch: $5 . C_{12}H_{12}O_{12} = 4 . C_{10}H_{12}O_2 + 20\,CO_2 + 12\,HO.$

Andere Alkoholarten treten bei der Zersetzung gewisser organischer Verbindungen durch Alkalien auf, die nämlich neutrale Aetherarten sind, welche bei der Behandlung mit Alkalien sich in Säuren und Alkohole (unter Aufnahme der Elemente des Wassers) spalten.

Der Wallrath zerlegt sich mit Alkalien in palmitinsaures Kali und Cetyl-Alkohol, das Styracin in zimmtsaures Kali und Zimmt-Alkohol: das chinesische Wachs in Cerotinsäure und Cerotin-Alkohol, z. B.:



$$\underbrace{C_{36}H_{16}O_4}_{\text{Styracin}} + KO.HO = \underbrace{C_{18}H_7O_3.KO}_{\text{Zimmtsaures Kali}} + \underbrace{C_{18}H_{10}O_2}_{\text{Zimmt-Alkohol}}$$

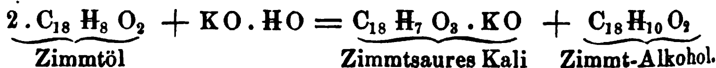


$$\underbrace{C_{108}H_{108}O_4}_{\text{Chinesisches Wachs}} + KO.HO = \underbrace{C_{54}H_{53}O_3.KO}_{\text{Cerotinsaures Kali}} + \underbrace{C_{54}H_{56}O_2}_{\text{Cerotin-Alkohol.}}$$

Aehnlich wie diese zusammengesetzten Aetherarten zerfallen auch gewisse Aldehyd-Arten bei der Behandlung mit Alkalien (wobei 2 Aeq. derselben zusammentreten) in einen Alkohol und die dazu gehörige Säure: Bittermandelöl (Benzoë-Aldehyd) giebt mit Kali: benzoësaures Kali und Benzoë-Alkohol, Zimmtöl liefert zimmtsaures Kali und Zimmt-Alkohol, Cuminol ebenso cuminsaures Kali und Cumin-Alkohol, z. B.:



$$\underbrace{2 . C_{14}H_6O_2}_{\text{Bittermandelöl}} + KO.HO = \underbrace{C_{14}H_5O_3.KO}_{\text{Benzoësaures Kali}} + \underbrace{C_{14}H_8O_2}_{\text{Benzoë-Alkohol}}$$



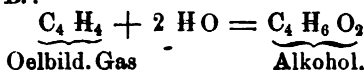
$$\underbrace{2 . C_{18}H_8O_2}_{\text{Zimmtöl}} + KO.HO = \underbrace{C_{18}H_7O_3.KO}_{\text{Zimmtsaures Kali}} + \underbrace{C_{18}H_{10}O_2}_{\text{Zimmt-Alkohol.}}$$

Eigenthümlich ist die Entstehung des Capryl-Alkohols, welcher bei der Zersetzung der Ricinölsäure mit Kalihydrat neben Fettsäure und Wasserstoffgas auftritt:



$$\underbrace{C_{36}H_{34}O_6}_{\text{Ricinölsäure}} + 2 . KO.HO = \underbrace{C_{20}H_{16}O_6 . 2\,KO}_{\text{Fettsaures Kali}} + \underbrace{C_{16}H_{18}O_2}_{\text{Capryl-Alkohol}} + 2\,H.$$

Es ist ferner noch die Bildung von Alkoholen aus Kohlenwasserstoffen zu erwähnen. Lässt man gewisse Kohlenwasserstoffe (z. B. ölbildendes Gas oder Propylen) von concentrirter Schwefelsäure absorbiren, verdünnt hierauf mit Wasser und kocht, so destillirt der durch Aufnahme von 2 Aeq. Wasser aus dem Kohlenwasserstoff entstandene Alkohol über; z. B.:

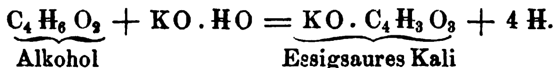


$$\underbrace{C_4 H_4}_{\text{Oelbild. Gas}} + 2\,HO = \underbrace{C_4 H_6 O_2}_{\text{Alkohol.}}$$

Auch hat man durch Behandlung von Kohlenwasserstoffen mit Chlor oder Jod die Chlor- oder Jod-Verbindung von Alkoholradicalen erhalten, welche mit Kali zerlegt Alkohol liefern. Leichter noch geht die Verwandlung der Jodverbindungen durch Silbersalze vor sich. Erwärmt man Allyljodür (Jodpropylenyl), $C_6 H_5 I$, mit essigsaurem Silberoxyd, so erhält man neben Jodsilber essigsaures Allyloxyd, $C_6 H_5 O . C_4 H_3 O_3$, woraus durch Alkalien der Allylalkohol, $C_6 H_6 O_2$, abgeschieden werden kann.

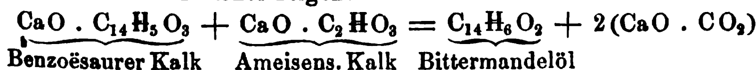
Der Methyl-Alkohol sowie der Phenyl-Alkohol entstehen bei der trockenen Destillation organischer Stoffe, ersterer besonders aus Holz, letzterer aus Steinkohlen. Doch haben beide Alkohole noch eigenthümliche Entstehungsweisen.

Die Alkohole sind besonders dadurch charakterisirt, dass sie bei der Oxydation durch Verlust von 2 Aeq. Wasserstoff in eine Aldehydart, und wenn dieser Wasserstoff durch 2 Aeq. Sauerstoff ersetzt wird, in eine Säure übergehen. Einem jeden Alkohol entspricht daher ein Aldehyd und eine Säure, sowie man umgekehrt sagen kann, dass zu jeder Säure ein gewisser Alkohol gehöre. Besonders zahlreich ist die Anzahl der bekannten Alkohole in der homologen Reihe, welche der Reihe der fetten Säuren parallel geht. Diese Verwandlung der Alkohole in Aldehyde und Säuren findet zum Theil schon durch den Sauerstoff der Luft statt, welcher in der Regel doch nur bei Gegenwart von Platinschwarz oder Fermenten diese Oxydation bewirkt. Eine Mischung von Braunstein und Schwefelsäure oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt die Alkohole leicht zu Aldehyden oder bei weitergehender Einwirkung zu Säuren. Leicht verwandeln sich die Alkohole in Säuren, wenn sie mit Kalihydrat oder Kalikalk erhitzt werden; es entwickelt sich hierbei Wasserstoff und das Kali vereinigt sich mit der Säure. Man hat z. B.:



$$\underbrace{C_4 H_6 O_2}_{\text{Alkohol}} + KO . HO = \underbrace{KO . C_4 H_3 O_3}_{\text{Essigsaures Kali}} + 4\,H.$$

Der umgekehrte Vorgang, nämlich die Verwandlung der Säuren in die entsprechenden Alkohole, ist nach Piria's und Cannizaro's glänzenden Entdeckungen jetzt ausführbar. Durch Destillation der gemengten Kalksalze von Ameisensäure mit anderen organischen Säuren erhält man die Aldehyde; so aus Benzoësäure den Benzoë-Aldehyd (Bittermandelöl), aus Zimmtsäure den Zimmt-Aldehyd (Zimmtöl). Diese Aldehyde geben aber mit Kalilauge zusammengebracht die betreffenden Alkohole. Folgende Gleichungen mögen die Verwandlung der Benzoësäure in Benzoë-Alkohol zeigen:



$$\underbrace{CaO . C_{14} H_5 O_3}_{\text{Benzoësaurer Kalk}} + \underbrace{CaO . C_2 HO_3}_{\text{Ameisens. Kalk}} = \underbrace{C_{14} H_6 O_2}_{\text{Bittermandelöl}} + 2(CaO . CO_2)$$



$$\underbrace{2 . C_{14}H_6O_2}_{\text{Bittermandelöl}} + HO . KO = \underbrace{KO . C_{14}H_5O_3}_{\text{Benzoësaures Kali}} + \underbrace{C_{14}H_8O_2}_{\text{Benzoë-Alkohol.}}$$

Man kann ferner, wie es scheint, aus den Säuren den Alkohol erhalten, welcher 2 Aeq. Kohlenstoff weniger enthält als die Säure; so hat Cannizaro gezeigt, dass man aus Toluylsäure den Alkohol der homologen Benzoësäure gewinnen kann; man stellt aus Toluylsäure, $C_{16}H_8O_4$, zuerst das Toluol, $C_{14}H_8$, dar, verwandelt dieses durch Chlor in Chlortoluenyl, $C_{14}H_7Cl$, welches mit Kali zerlegt Benzoë-Alkohol, $C_{14}H_8O_2$, giebt.

Wir wollen in dem Folgenden die Namen und Formeln der Alkohole, welche man bis jetzt kennt, sowie die der entsprechenden Säuren zusammenstellen:

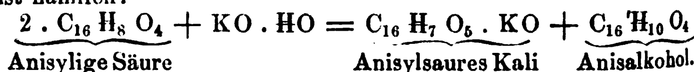
Methyl-Alkohol (Holzgeist)	$C_2H_4O_2$	Ameisensäure	$C_2H_2O_4$
Aethyl-Alkohol (Weingeist)	$C_4H_6O_2$	Essigsäure	$C_4H_4O_4$
Propyl-Alkohol	$C_6H_8O_2$	Propionsäure	$C_6H_6O_4$
Butyl-Alkohol	$C_8H_{10}O_2$	Buttersäure	$C_8H_8O_4$
Amyl-Alkohol (Kartoffelfuselöl)	$C_{10}H_{12}O_2$	Valeriansäure	$C_{10}H_{10}O_4$
Capronyl-Alkohol (Hexyl-Alkhl.)	$C_{12}H_{14}O_2$	Capronsäure	$C_{12}H_{12}O_4$
Oenanthyl-Alkohol	$C_{14}H_{16}O_2$	Oenanthylsäure	$C_{14}H_{14}O_4$
Capryl-Alkohol (Octyl-Alkohol)	$C_{16}H_{18}O_2$	Caprylsäure	$C_{16}H_{16}O_4$
Cetyl-Alkohol (Aethal)	$C_{32}H_{34}O_2$	Margarinsäure	$C_{32}H_{32}O_4$
Cerotyl-Alkohol (Cerotin)	$C_{54}H_{56}O_2$	Cerotinsäure	$C_{54}H_{54}O_4$
Melissyl-Alkohol (Melissin)	$C_{60}H_{62}O_2$	Melissinsäure	$C_{60}H_{60}O_4$
Allyl-Alkohol	$C_6H_6O_2$	Acrylsäure	$C_6H_4O_4$
Benzoë-Alkohol	$C_{14}H_8O_2$	Benzoësäure	$C_{14}H_6O_4$
Cumin-Alkohol	$C_{20}H_{14}O_2$	Cuminsäure	$C_{20}H_{12}O_4$
Zimmt-Alkohol (Styron)	$C_{18}H_{10}O_2$	Zimmtsäure	$C_{18}H_8O_4$

Dieselben Beziehungen wie zwischen obigen Alkoholen und Säuren finden noch bei mehreren anderen Körpern statt, welche man daher auch als Alkohole ansehen könnte. Es ist z. B.:

Saligenin (Salicyl-Alkohol)	$C_{14}H_8O_4$	Salicylsäure	$C_{14}H_6O_6$
Anis-Alkohol	$C_{16}H_{10}O_4$	Anisylsäure	$C_{16}H_8O_6$
Glycol-Alkohol	$C_4H_6O_4$	Glycolsäure	$C_4H_4O_6$

wobei jedoch zu bemerken, dass die Salicylsäure als zweibasische Säure nicht genau den obigen Säuren entspricht.

Die anisylige Säure (Anisaldehyd), $C_{16}H_8O_4$, liefert mit alkoholischer Kalilösung zusammengebracht, anisylsaures Kali und einen festen Körper, $C_{16}H_{10}O_4$, den man als Alkohol der Anisylsäure ansehen kann. Es ist nämlich:



$$\underbrace{2 . C_{16}H_8O_4}_{\text{Anisylige Säure}} + KO . HO = \underbrace{C_{16}H_7O_5 . KO}_{\text{Anisylsaures Kali}} + \underbrace{C_{16}H_{10}O_4}_{\text{Anisalkohol.}}$$

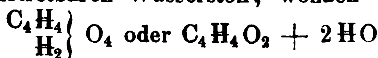
Rechnet man das Phenol, $C_{12}H_6O_2$, zu den Alkoholen (als Phenyl-Alkohol), so wäre die demselben entsprechende Säure $C_{12}H_4O_4$. Das Chinon hat zwar diese Formel, doch besitzt es nicht die Eigenschaften einer entschiedenen Säure. Das Glycerin, $C_6H_8O_6$, entspricht in vielen Beziehungen den Alkoholen, doch enthält es 3 Aeq. vertretbaren Wasserstoff, so dass man seine theoretische Formel



$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6 = C_6H_5O_3 + 3HO$$

schreiben kann. Durch Zersetzung des Glycerins treten hauptsächlich Verbindungen der Radicale des Propylens und der Propionsäure auf.

Das kürzlich von Wurtz dargestellte Glycol, $C_4H_6O_4$, enthält endlich 2 Aeq. vertretbaren Wasserstoff, wonach seine theoretische Formel:



$$\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 \text{ oder } C_4H_4O_2 + 2HO$$

geschrieben werden kann. *A. S.*

Alkoholometrie. Der Werth eines Weingeistes oder Branntweins wird allein durch seinen Alkoholgehalt bedingt. Diesen genau zu kennen, ist daher ein grosses Bedürfniss, sowohl für Privatpersonen, die Weingeist zu kaufen haben, als auch für Regierungen, wenn sie eine Branntweinsteuer nach richtigen Grundsätzen erheben wollen. Aus diesem Bedürfniss ist die Alkoholometrie hervorgegangen, die Lehre den Alkoholgehalt eines Weingeistes schnell zu bestimmen.

Eine solche Bestimmung kann auf zweifachem Wege geschehen, auf directem und auf indirectem.

Die directe Bestimmung wäre die mittelst einer chemischen Zerlegung, allein diese würde den Anforderungen wenig entsprechen. Denn einerseits vermögen wir Alkohol und Wasser bis jetzt noch gar nicht quantitativ mit Genauigkeit zu trennen, und andererseits würde eine Verbrennung des Weingeistes mit Kupferoxyd, wobei sich allerdings sein Alkoholgehalt aus der Menge der entstandenen Kohlensäure genau berechnen liesse, nicht bloss viel zu umständlich, sondern auch in den Händen derer, die für gewöhnlich den Werth eines Branntweins abzuschätzen haben, ganz unausführbar sein.

Daher hat man denn auch schon seit langer Zeit zu indirecten Bestimmungen seine Zuflucht genommen [1]), und zu einer solchen bieten, freilich mehr oder weniger vortheilhaft, alle physikalischen Eigenschaften die Hand, sobald sie einmal, ihrem Grade nach, für Weingeist von bekanntem Alkoholgehalt ermittelt worden sind.

So z. B. hat man in der Eigenschaft, beim Schütteln zu perlen, ein Kennzeichen, dass der Weingeist nicht weniger als ungefähr die Hälfte seines Volums an absolutem Alkohol enthält. Diese Probe, die holländische Probe (*preuve d'Hollande*), ist von gleichem Werth mit der sogenannten Pulverprobe, wobei man Weingeist auf Schiesspulver giesst, ihn anzündet, und, wenn nach seiner Verbrennung das Pulver verpufft, den Schluss zieht, er enthalte wenigstens vier Fünftel seines Volums an Alkohol. Beide Proben setzen nämlich nur eine untere Gränze für den Alkoholgehalt fest, und dies noch dazu mit ziemlicher Unsicherheit [2]), weshalb sie auch wenig oder gar nicht mehr in Gebrauch sind.

---

[1]) In älteren Zeiten wandte man eine directe Bestimmung an, die freilich heut zu Tage den mässigsten Ansprüchen auf Genauigkeit nicht genügen würde. Man liess nämlich den zu prüfenden Weingeist in einem cylindrischen Gefässe verbrennen, und beurtheilte die Stärke desselben aus der Menge des hinterlassenen Wassers. Weingeist von bedeutender Stärke hinterliess dabei natürlich gar keinen Rückstand. — Ein anderes, auch wohl versuchtes Mittel besteht in der Hineinschüttung von trockenem kohlensauren Kali in den Weingeist. Es bilden sich dabei zwei Schichten, unten eine gesättigte Lösung von Kali in dem Wasser des Weingeistes, und oben eine von ziemlich entwässertem Alkohol. Wenn der Versuch in einer graduirten Röhre vorgenommen, das Kali in überschüssiger Menge zugesetzt, jede Verdampfung vermieden, und auch sonst mit Sorgfalt verfahren würde, sollte man meinen, diese Probe gäbe kein ganz zu verwerfendes Resultat.

[2]) Die letztere noch in so fern, als das Verpuffen des Schiesspulvers noch bei

Genauere Anzeigen liefern Eigenschaften wie das Lichtbrechungsvermögen, die specifische Wärme, Spannkraft des Dampfes, Siedepunkt, specifisches Gewicht u. s. w. Was die zwei ersteren betrifft, so hat man sie bis jetzt noch nicht benutzt; allein sie sind beim Alkohol und Wasser verschieden genug, dass man glauben sollte, sie könnten zur Erkennung der Stärke eines Weingeistes dienlich sein. Was dagegen den Siedepunkt des Weingeistes betrifft, so ist er wirklich von Gröning als alkoholometrisches Kennzeichen vorgeschlagen und angewandt worden.

Gröning hat zu dem Ende folgende Tabelle ausgearbeitet:

Siedepunkt.	Alkoholgehalt in Volumprocenten der siedenden Flüssigkeit.	der übergehenden Flüssigkeit.
77,25° C.	92	93
77,50	90	92
77,81	85	91,5
78,15	80	90,5
78,75	75	90
79,50	70	89
80,00	65	87
81,25	50	85
82,50	40	82
83,75	35	80
85,00	20	78
86,25	25	76
87,50	20	71
88,75	18	68
90,00	15	66
91,25	12	61
92,50	10	55
93,75	7	50
95,00	5	42
96,25	3	36
97,50	2	28
98,75	1	13
100,00	0	0

Eine grosse Genauigkeit können diese Angaben natürlich nicht haben, da der Alkoholgehalt sowohl bei der siedenden Flüssigkeit als beim Destillate sich während des Siedens fortwährend ändert, und man doch vom Destillate eine gewisse Menge haben muss, um seine Stärke prüfen zu können. Die Siedepunkte gelten übrigens nur für einen Barometerstand von etwa 28 Zoll Par. Maass, und die Volumprocente, in welchen der Alkoholgehalt ausgedrückt ist, sind die, welche die siedende Flüssigkeit oder das Destillat bei 15,6° C. zeigen würde.

Auf der Bestimmung der Siedepunkte beruhen die Ebullioskope von Brossard-Vidal [1]) und von Conaty, wie ein von Ure [2]) angegebenes Instrument, welche Apparate namentlich dazu dienen sollen, den Alkoholgehalt geistiger Flüssigkeiten anzugeben, welche lösliche Substanzen enthalten. Conaty's Instrument, welches von der Pariser Akademie als

ziemlich wasserhaltigem Weingeist eintritt, sobald man nur wenig von ihm aufgegossen hat. — [1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXVII, p. 374. — [2]) Pharm. Journ. Transact. T. VII, p. 166; Pharm. Centralbl. 1847, S. 822.

das bequemere und gleich gute von den beiden ersten erkannt wurde, besteht in einem Thermometer, dessen Scale unmittelbar den Alkoholgehalt der Mischung angiebt, in welche das Instrument beim Sieden eingetaucht ist. Die aufgelösten Substanzen haben begreiflich einen Einfluss auf den Siedepunkt, der aber nicht so bedeutend sein soll, dass man nicht den Alkoholgehalt auf 1 bis 2 Proc. genau erhalten kann. Ein solches Thermometer kann man sich mit der oben stehenden Gröning'schen Tafel einrichten.

J. J. Pohl[1]) in Wien gebraucht ebenfalls die Siedepunkte der verschiedenen Mischungen von Alkohol und Wasser zur Bestimmung des Alkoholgehaltes. Er findet dabei, dass das Thermometer beim Eintreten des Siedens kurze Zeit constant bleibt, dann wieder langsam steigt und nun bei etwa 146 Grm. Flüssigkeit 4 bis 16 Secunden lang constant bleibt. Die Temperaturen des letzten Stillstandes bei 760 Millimeter Barometerstand sind in folgender Tafel angegeben.

Alkoholgehalt in Gewichtsprocenten:

Alkoholgehalt	0	1	2	3	4	5	6
Siedepunkt:	100,00	98,79	97,82	96,85	95,90	95,02	94,21

Alkoholgehalt	7	8	9	10	11	12
Siedepunkt:	93,44	92,70	92,03	91,40	90,83	90,27

Wird das Wasser bis zu 15 Proc. durch ein gleiches Gewicht Zucker ersetzt, so übt dieses keinen merklichen Einfluss auf den Siedepunkt aus; 90 Thle. Wasser und 10 Thle. Alkohol sieden bei 91,40°C. wie 75 Thle. Wasser, 15 Thle. Zucker und 10 Thle. Alkohol.

Zur Bestimmung des Gehaltes eines Weingeistes an Alkohol durch die Spannkraft der aus dem Weingeiste bei einer bestimmten Temperatur gebildeten Dämpfe geben die Untersuchungen von Plücker[2]) einige Anhaltspunkte; Plücker findet folgende Spannkräfte der Dämpfe aus Weingeist für die Temperatur 99,80° C. bei den darüberstehenden Gehalten des Weingeistes in Gewichtsprocenten.

Gehalt der Weingeiste:	0,00	9,87	25,08	42,64	64,08	100,0
Spannung der Dämpfe in Quecksilberdruck:	754,6mm	1044,5mm	1286,8mm	1422,6mm	1544,7mm	1679,6mm

Plücker findet aber ferner, dass bei einem Volumen der Flüssigkeit von 4,25 CC. und einem Dampfraume von 12,46 CC., welcher also noch nicht dreimal grösser als der erste Raum ist, die Dampfbildung schon eine so grosse Aenderung auf die Zusammensetzung des übrigbleibenden Weingeistes hat, dass dadurch die Spannkraft der Dämpfe eine andere wird, als wenn der Dampfraum nur 10,16 CC. ist. Diese Aenderung tritt besonders bei Alkohol von geringerem Gehalte hervor.

Kochsalz in der weingeistigen Flüssigkeit erhöht bei derselben Temperatur die Spannkraft der Dämpfe, während Zucker indifferent ist.

Hiernach wird bei einer Beimischung von Zucker sich ein Instrument angeben lassen, welches aus der Spannkraft der Dämpfe den Gehalt an Alkohol ersehen lässt. Ein solches Instrument ist das Vaporimeter von Geissler.

---

[1]) Denkschriften der mathem. naturw. Classe der Wiener Academie II. im Ausz. Wien. Acad. Ber. 1850 März, S. 246; Jahresber. von Liebig u. Kopp, S. 455 u. S. 611. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XCII, S. 191.

Dieses besteht in einem Gefässe, welches Quecksilber bis zu einer gewissen Marke enthält. Ueber dieses wird bis zur gänzlichen Füllung des Gefässes die zu untersuchende Flüssigkeit gefüllt, und nun durch eine eingeriebene heberförmige Röhre geschlossen, und der Apparat umgekehrt, so dass die weingeistige Flüssigkeit in dem Gefässe bleibt, das Quecksilber aber den unteren Theil desselben einnimmt, und in der heberförmigen Röhre den Zutritt der Luft ausschliesst. In dieser Lage wird das genannte Gefäss in ein Kochgefäss gebracht und hier den Dämpfen siedenden Wassers ausgesetzt. Es bilden sich Dämpfe aus der weingeistigen Flüssigkeit, welche das Quecksilber theilweise in die heberförmige Röhre hinunterdrücken, so dass man die Spannkraft der Dämpfe durch die Höhe der gehobenen Quecksilbersäule und durch den Druck der Atmosphäre gemessen erhält. Eine empirisch getheilte Scale giebt den Gehalt der weingeistigen Flüssigkeit in Volumprocenten. Dass keine Gasarten sich aus der Flüssigkeit entwickeln dürfen, versteht sich von selbst; etwa vorhandene Kohlensäure und andere flüchtige Säuren bindet man zuvor durch Kalk. Für technische Zwecke mag der Apparat in vielen Fällen brauchbar sein; es ist jedoch kaum zu bezweifeln, dass die Gegenwart von Zucker, Salzen u. s. w. verändernd auf die Resultate einwirkt.

Die Ausdehnung einer alkoholischen Flüssigkeit durch die Wärme wird in Silbermann's [1]) Dilatometer zur Bestimmung des Alkoholgehaltes verwendet. Es wird ein Thermometer mit der zu untersuchenden Flüssigkeit bis zu einer Marke bei 25° C. gefüllt, und nachdem durch Auspumpen die Luft aus dieser Flüssigkeit entfernt ist, beobachtet, wie weit sich diese Flüssigkeit bei einer Erwärmung bis 50° C. ausdehnt. Eine auf directen Versuchen beruhende Scale giebt den Gehalt von Alkohol an. Auch dieses Instrument kann gebraucht werden, wenn die Flüssigkeit Zucker und Salze gelöst enthält, indem diese Körper die Ausdehnbarkeit der Flüssigkeit nur wenig ändern sollen.

Weit bequemer und genauer als durch die bisher angeführten Mittel lässt sich der Alkoholgehalt einer weingeistigen Flüssigkeit, die nur Wasser und Alkohol enthält, durch das specifische Gewicht bestimmen. Gegenwärtig wird es zu diesem Behufe ausschliesslich angewandt, und daher kann man denn auch mit Recht sagen, die Alkoholometrie sei die Lehre, den Alkoholgehalt eines Weingeistes aus dessen specifischem Gewichte zu finden.

Um das specifische Gewicht zu diesem Zwecke anzuwenden, muss man natürlich wissen, in welcher Beziehung es zum Alkoholgehalte steht. Wenn Alkohol und Wasser nach ihrer Vermischung zu Weingeist denselben Raum einnähmen, den sie vor ihrer Vermischung in Summe erfüllten, so liesse sich aus ihren absoluten und specifischen Gewichten das specifische Gewicht des aus ihnen entstehenden Weingeistes berechnen. Allein Alkohol und Wasser ziehen sich bei der Vermischung immer zusammen, und zwar nach einem mit der Temperatur veränderlichen, nicht a priori zu bestimmenden Gesetze. Die Beziehung zwischen dem specifischen Gewichte und dem Alkoholgehalte eines Weingeistes lässt sich daher nur auf dem Wege der Erfahrung ermitteln.

Dergleichen experimentelle Bestimmungen, meistens durch das

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXVII, p. 418.

Mittel der Wägung, sind in älterer und neuerer Zeit beträchtlich viele angestellt.

Dahin gehören die Wägungen von Richter bei 16° R. angestellt (Ueber neuere Gegenstände der Chemie S. 8 u. S. 72), die Wägungen von Lowitz [1]), ebenfalls bei 16° R. angestellt; die Bestimmungen von Meissner in seiner Aräometrie (Bd. II, S. 27 u. 30) bei 16° R. und 14° R., die Messungen von Gouvenain [2]) bei 0°, 5°, 10° und 20° R., die, wie es scheint, sehr sorgfältigen Messungen von Delezenne [3]) bei 0°, 18°, 36° und 54° C.; die Bestimmungen von Drinkwater [4]) und Fownes [5]). Die umfassendste Reihe von Bestimmungen ist die von Gilpin unter Blagden's Leitung angestellte. Diese Bestimmungen wurden zuerst im Jahre 1790 bekannt gemacht, dann, als man einige Fehlerquellen darin nachwies, revidirt, und, da man sie auch nun noch, vor ihrer Veröffentlichung, tadelte, zum zweiten Male wiederholt und in dieser Gestalt in den *Philosophical Transactions* für 1794 bekannt gemacht.

Gilpin bestimmte das specifische Gewicht des aus gewogenen Mengen von Alkohol und Wasser gebildeten Weingeistes durch Wägung, allein nicht nach der hydrostatischen Methode durch Einsenkung eines an einer Wage aufgehängten festen Körpers, sondern dadurch, dass er ein Glaskölbchen mit langem und engem Halse bis zu einem auf letzterem befindlichen Merkmale mit Weingeist füllte, und das Gewicht desselben auf einer äusserst genauen Wage bestimmte. Das Kölbchen fasste 2965 Gran destillirten Wassers, und hatte einen Hals von 1,5 Zoll Länge und 0,25 Zoll Durchmesser; es wurde so weit gefüllt, bis der Weingeist mit dem tiefsten Punkte seiner concaven Oberfläche im Niveau kam mit einem Diamantstrich auf dem Halse. Auf diese sehr mühsame Weise wurde das specifische Gewicht von vierzig Mischungen bestimmt, und zwar bei 15 Temperaturen, so dass also die Gesammtzahl der Bestimmungen 600 beträgt.

Die beabsichtigte Temperatur wurde dem Weingeist auf verschiedene Weise gegeben: durch Hinstellen in kältere Luft oder kälteres Wasser, oder durch Anfassen des Gefässes mit den Händen oder kurzes Eintauchen desselben in heisses Wasser. Immer wurde nach einer solchen Operation das Kölbchen umgeschüttelt, und die Temperatur durch ein eingetauchtes Thermometer ermittelt, auch die geringe Menge, die nach der Herausziehung des Thermometers am Weingeist fehlte, durch Auffüllen ersetzt, und zwar durch eine geringe Portion desselben Weingeistes, die beinahe gleiche Temperatur besass. Ein und derselbe Weingeist wurde bei allen 15 Temperaturen gewogen, was, wenn er auch dabei ein wenig von seinem Alkoholgehalte verloren haben sollte, doch sicherer war, als für jede Temperatur eine frische Mischung zu machen. Bei allen diesen Versuchen wurde natürlich auf die Wärme-Ausdehnung des Kölbchens Rücksicht genommen und dieselbe berichtigt. Jede Angabe ist übrigens das Mittel aus wenigstens drei Wägungen, so dass also die gesammte Anzahl der allein bei der zweiten Wiederholung dieser Versuche angestellten Wägungen leicht auf 2000 steigen möchte.

Der Normalalkohol, aus Rum dargestellt, hatte bei der Normal-

[1]) Crell's Chem. Annal. 1796, Bd. I, S. 195. — [2]) Férussac, Bullet. univers. des sciences mathém. T. VII, p. 147. — [3]) Férussac, Bullet. T. VIII, p. 132. — [4]) Phil. Magazin [3.] T. XXXII, p. 123. — [5]) Phil. Trans. f. 1847, p. 249.

temperatur bei 60° F. das specif. Gewicht = 0,82514. Der Bequemlichkeit wegen wurde es = 0,825 angenommen, dafür aber auch an allen Zahlen der ganzen Tafel ein entsprechender Abzug gemacht, so dass man ohne Bedenken annehmen kann, die Bestimmungen seien mit einem Alkoholgehalt von dem letzteren specifischen Gewichte unternommen.

Ungeachtet der Sorgfalt, welche Gilpin auf seine Wägung verwandte, hat derselbe dennoch eine Berichtigung unterlassen, nämlich die Reduction der Gewichte des Alkohols, des Wassers und des Weingeistes auf den luftleeren Raum, und diese lässt sich jetzt auch nicht mehr anbringen, da die Temperatur der äusseren Luft und der Barometerstand nicht angegeben sind. Wenn Körper von ungleichem specifischen Gewichte gewogen werden, und man dabei eine grosse Genauigkeit verlangt, muss die genannte Reduction nothwendig vollzogen werden, da die Luft einen ungleichen Antheil von dem Gewichte solcher Körper aufhebt. Indess ist der Fehler hier nicht bedeutend. Gilpin hat seine Versuche bis auf 0,00001 angegeben. Ohne jene Reduction können sie bis auf 0,0001 richtig sein, und dies übersteigt bei weitem die Genauigkeit, die je in der Praxis nothwendig sein dürfte.

Nachstehende Tafeln enthalten nun die von Gilpin beobachteten Resultate, aus denen derselbe, durch Interpolation, für intermediäre Temperaturen und Alkoholgehalte 102 andere Tafeln hergeleitet hat, die wir schon des Raumes wegen übergehen müssen.

Specifisches Gewicht verschiedener Mischungen aus Alkohol (von 82500 specif. Gewicht bei 60° F.) und Wasser bei verschiedenen Temperaturen. Das specifische Gewicht des Wassers bei 60° F. = 100000.

Temperatur.	Hundert Gewichtstheile Alkohol und Gewichtstheile Wasser:										
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
30° F.	83896	84995	85957	86825	87585	88282	88921	89511	90054	90558	91023
35	672	769	729	587	357	059	701	294	89839	345	90811
40	445	539	507	361	184	87538	481	078	617	127	596
45	214	310	277	131	86905	613	255	88849	396	89909	380
50	82977	076	042	85902	676	384	030	626	174	684	160
55	736	83834	84802	664	441	150	87796	393	88945	458	89933
60	500	599	568	430	208	86918	569	169	720	232	707
65	262	362	334	193	85976	686	337	87938	490	006	479
70	023	124	092	84951	736	451	105	705	254	88773	252
75	81780	82878	83851	710	496	212	86864	466	018	538	018
80	530	631	603	467	248	85966	622	228	87776	301	88781
85	291	396	371	243	036	757	411	021	590	120	609
90	044	150	126	001	84797	518	172	86787	360	87889	376
95	80794	81900	82877	83753	550	272	85928	542	114	654	146
100	548	657	639	513	038	031	688	302	86879	421	87915

Temperatur.	Hundert Gewichtstheile Alkohol und Gewichtstheile Wasser:									
	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
30°F.	91449	91847	92217	92563	92889	93191	93474	93741	93991	94222
35	241	640	009	355	680	92986	274	541	790	025
40	026	428	91799	151	476	783	072	341	592	93827
45	90812	211	584	91937	264	570	92859	131	382	621
50	596	90997	370	723	051	358	647	92919	177	419
55	367	768	144	502	91837	145	436	707	92963	208
60	144	549	90927	287	622	91933	225	499	758	002
65	89920	328	707	066	400	715	010	283	546	92794
70	695	104	484	90847	181	493	91793	069	333	580
75	464	89872	252	617	90952	270	569	91849	111	364
80	225	639	021	385	723	046	340	622	91891	142
85	043	460	89843	209	558	90882	186	465	729	91969
90	88817	280	617	89988	342	668	90967	248	511	751
95	588	003	390	763	119	448	747	029	290	531
100	357	88769	158	536	89889	215	522	90805	066	310

Temperatur.	Hundert Gewichtstheile Wasser und Gewichtstheile Alkohol:									
	95	90	85	80	75	70	65	60	55	50
30°F.	94447	94675	94920	95173	95429	95681	95944	96209	96470	96719
35	249	484	734	94988	246	502	772	048	315	579
40	058	295	547	802	060	328	602	95879	159	434
45	93860	096	348	605	94871	143	428	703	95998	280
50	658	93897	149	414	683	94958	248	534	831	126
55	452	696	93948	213	486	767	057	357	662	95966
60	247	493	749	018	296	579	94876	181	493	804
65	040	285	546	93822	099	388	689	000	318	635
70	92829	076	337	616	93898	193	500	94818	139	469
75	613	92865	132	413	695	93989	301	623	94957	292
80	393	646	92917	201	488	785	102	431	768	111

Temperatur.	Hundert Gewichtstheile Wasser und Gewichtstheile Alkohol:								
	45	40	35	30	25	20	15	10	5
30°F.	96967	97200	97418	97635	97860	98108	98412	98814	99334
35	840	086	319	556	801	076	397	804	344
40	706	96967	220	472	737	033	373	795	345
45	563	840	110	384	666	97980	338	774	338
50	420	708	96995	284	589	920	293	745	316
55	272	575	877	181	500	847	239	702	284
60	122	437	752	074	410	771	176	654	244
65	95962	288	620	96959	309	688	106	594	194
70	802	143	484	836	208	596	028	527	134
75	638	95987	344	708	086	495	97943	454	066
80	467	826	192	568	96963	385	845	367	98991

Die Gilpin'schen Versuche wurden im Jahre 1811 von Tralles[1]) darin vervollständigt, dass er zunächst das specifische Gewicht des

[1]) Gilbert's Annal. Bd. XXXVIII, S. 349 bis 431.

durch Rectification über Chlorcalcium möglichst entwässerten Alkohols durch eine Reihe von Versuchen ermittelte, und dass er die Stärke des Gilpin'schen Normalweingeistes, welcher bei 60° F. das specif. Gewicht 0,825 gegen Wasser von derselben Temperatur hat, bestimmte. Tralles fand, dass das specifische Gewicht des wasserfreien Alkohols bei 60° F. gegen Wasser von der grössten Dichte = 0,7939 sei, und dass der oben bezeichnete Normalweingeist von Gilpin aus

89,2 Gew.-Thln. wasserfreiem Alkohol und
10,8 „ Wasser

zusammengesetzt sei.

Weitere Bestimmungen, welche die Beziehungen des Alkoholgehaltes einer weingeistigen Flüssigkeit und ihres specifischen Gewichtes festsetzen, scheint Gay-Lussac gemacht zu haben; er hat seine Originalbeobachtungen nicht bekannt gemacht, und man kennt nur einige Bestimmungen der specifischen Gewichte von ihm, welche in Berzelius' Lehrbuch der Chemie enthalten sind. Diese stimmen sehr nahe mit den Zahlen, wie sie aus den Tafeln von Gilpin folgen; sie sind in der Tafel S. 512 enthalten.

In neuester Zeit hat Kopp [1]) die Volume bestimmt, welche absoluter Alkohol bei verschiedenen Temperaturen einnimmt, wodurch die Alkoholometrie eine sehr wünschenswerthe Ergänzung gefunden hat, da die Gilpin'schen Bestimmungen nur bis zu einem Weingeist von 90 Proc. Gehalt aufsteigen. Die Resultate, zu denen Kopp kommt, sind, so weit sie hierher gehören, folgende:

Temperaturen:						
0° C.	5° C.	10° C.	15° C.	20° C.	25° C.	30° C.
Volume des Alkohols:						
1,00000	1,00523	1,01052	1,01585	1,02128	1,02680	1,03242.

Zugleich giebt Kopp (a. a. O. S. 62) eine Zusammenstellung der specifischen Gewichte des Alkohols, diese alle reducirt mit den Kopp'schen Bestimmungen der Ausdehnung des Alkohols und des Wassers auf 0° gegen Wasser von 0° C.; wir fügen diese hier an, indem wir die oben erwähnte Bestimmung von Tralles, in gleicher Weise reducirt, anschliessen.

Specifisches Gewicht des absoluten Alkohols bei 0° C. gegen Wasser von 0° C.

Bestimmung von:

Muncke . .	0,8062	bei 0° C.;	d. i. reducirt	0,8063	bei 0° C.
Meissner .	0,791	„ 20° C.;	„ „	0,8066	„ 0° C.
Dumas, Boullay .	0,7925	„ 18° C.;	„ „	0,8067	„ 0° C.
Gay-Lussac	0,79235	„ 17,9° C.;	„ „	0,8075	„ 0° C.
Kopp (früher)	0,7966	„ 15° C.;	„ „	0,8117	„ 0° C.
Pierre . .	0,8151	„ 0° C.;	„ „	0,8151	„ 0° C.
Kopp (A) .	0,79900	„ 14,8° C.;	„ „	0,81087	„ 0° C.
Kopp (B) .	0,79821	„ 14,0° C.;	„ „	0,80950	„ 0° C.
Tralles . .	0,7939	„ 60° F. gegen Wasser von der grössten Dichte	„	0,80709	„ 0° C.

Die Bestimmung (B) hält Kopp für die genauere.

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXXII, S 54.

Aus den mitgetheilten Erfahrungsresultaten lassen sich Tafeln berechnen, welche für bestimmte Temperaturen die specifischen Gewichte geben, die einem gegebenen Alkoholgehalte entsprechen. Dabei kann man den Alkoholgehalt entweder in Gewichtsprocenten angeben oder in Volumsprocenten. Für das letztere scheint das zu sprechen, dass beim Handel der Weingeist gemessen wird, und dass man also den Alkohol kauft, der in 100 Maass Weingeist enthalten ist, nicht aber in 100 Pfunden. Im Grossen wird man aber, wie dies bei anderen Flüssigkeiten, z. B. dem Oele, geschieht, den Weingeist gewiss ebenso leicht wägen als messen, und wird dann den grossen Vortheil haben, dass die Angaben von der Temperatur ganz unabhängig sind. Wenn ich z. B. 100 Pfd. Weingeist mit 90 Gewichtsprocenten Alkohol kaufe, so kaufe ich 90 Pfd. Alkohol; wenn ich dagegen 100 Maass Weingeist mit 90 Volumprocenten Alkohol kaufe, so muss ich erstlich wissen, bei welcher Temperatur jene 100 Maass Weingeist gemessen werden, und dann auf welche Temperatur diese 90 Volumprocente sich beziehen. Werden jene 100 Maass Weingeist z. B. bei 25° C. gemessen, und hat der Fabrikant nach dem später gelehrten Verfahren gefunden, dass dieser Weingeist 90 Proc. Stärke nach Tralles hat, so hat man keineswegs hier 90 Maass Alkohol von der Temperatur 60° F. oder $12\frac{4}{9}$° R. gekauft, sondern dies heisst nur, wenn der gekaufte Weingeist bis auf 60° F. abgekühlt wird, wobei aus 100 Maass 99 werden, so enthalten 100 Maass von diesen 90 Maass Alkohol, und diese 99 enthalten also nur nahe 89 Maass Alkohol.

Giebt man die Stärke eines Weingeistes in Gewichtsprocenten an, so ist dies überall verständlich und überall dasselbe; sagen wir aber, der gebrauchte Weingeist war von der Stärke 80° Tralles oder von 80 Volumprocenten von Meissner, oder 80° Gay-Lussac, so ist dies wenigstens streng genommen nicht mehr derselbe Weingeist, obwohl alle drei Angaben Volumsprocente sind, weil diese Angaben sich auf die verschiedenen Temperaturen 60° F. = $12\frac{4}{9}$° R., auf 15° C. = 12° R. und bei Meissner auf 14° R. beziehen.

Will man aus Weingeist von 80 Gewichtsprocenten Alkoholgehalt durch Zugiessen von Wasser Weingeist von 60 Proc. Gehalt, dem Gewichte nach, mischen, so weiss Jedermann sogleich, welches Gewicht Wasser hier zuzugiessen ist. Will man aber aus Weingeist von 80 Volumprocenten durch Zusetzen von Wasser mischen, so ist dies keine so einfache Rechnung, wie später gezeigt werden wird.

Obwohl aus dem Vorhergehenden sich ergiebt, dass es für wissenschaftliche Zwecke, wie für die Praxis bequemer wäre, den Alkoholgehalt in Gewichtsprocenten anzugeben, so ist dies doch keineswegs in dem Leben der gewöhnliche Gebrauch; vielmehr giebt man gewöhnlich Volumprocente an. Wir wollen zuerst sehen, wie man aus dem specifischen Gewichte eines Weingeistes, und seiner Zusammensetzung dem Gewichte nach, die Zusammensetzung dem Volum nach berechnen kann. Es sei dazu das specifische Gewicht des Weingeistes S, sein Gewicht 100; sein Gehalt an Alkohol dem Gewichte nach a, und also $100 - a$ das in ihm enthaltene Gewicht Wasser; es sei V das Volum des Weingeistes, so gemessen, dass die Volumeinheit Wasser 1 wiegt; so ist zuerst

$$100 = V \,.\, S.$$

Ist nun das specifische Gewicht des Alkohols bei der vorhandenen

Temperatur gegen Wasser von gleicher Temperatur s, so sind die Volume des in dem Weingeist enthaltenen Alkohols und Wassers

$$\frac{a}{s} \text{ und } 100 - a,$$

und auf 100 Volumtheile kommen daher Volumtheile oder Volumprocente

$$\frac{a}{s} \cdot \frac{100}{V} = a \frac{S}{s} \text{ Alkohol und}$$

$$(100 - a) \cdot \frac{100}{V} = (100 - a) S \text{ Wasser.}$$

Die Tafel S. 512 enthält aus den Gilpin'schen und Tralles'schen Bestimmungen die specifischen Gewichte des Weingeistes von einem bestimmten Gehalte für die Temperatur 60° F. oder $12^4/_9$° R. = $15^5/_9$° C. Will man also wissen, wie ein Weingeist von 77,09 Gewichtsprocent Alkoholgehalt nach Volumprocenten zusammengesetzt ist, so hat man diese

$$= 77{,}09 \frac{8555}{7946} = 83{,}00,$$

das heisst 100 Maass dieses Weingeistes enthalten 83,00 Maass Alkohol und (100 — 77,09) . 0,8555 = 22,91 . 0,8555 = 20,60 Maass Wasser, Alles gemessen bei 60° F.

Man sieht, die Volumprocente Alkohol und Wasser geben zusammen mehr als 100; in dem obigen Beispiele 103,60. Das heisst, wenn man 83,00 Maass Alkohol und 20,60 Maass Wasser beides von 60° F. zusammengiesst, so erhält man, wenn die Mischung wieder die Temperatur 60° F. hat, 100 Maass Weingeist, von dem man dann sagt, er enthalte 83,00 Volumprocente Alkohol. Die bei solchen Mischungen eintretenden Contractionen hat Rudberg näher untersucht, worüber man Pogg. Annal. Bd. XIII, S. 496 nachsehen kann [1]).

Will man mit den Volumprocenten V die Gewichtsprocente berechnen, so hat man nach dem Obigen

$$a = V \frac{s}{S}.$$

Ist z. B. der Weingeist von der Stärke von 68 Volumprocenten, bezogen auf 60° F., so hat man

$$a = 68 \cdot \frac{7946}{8949} = 60{,}38,$$

das heisst dieser Weingeist enthält in 100 Pfd. 60,38 Pfd. Alkohol und 31,62 Wasser.

Hiernach sind in der Tafel I S. 512 die zusammengehörenden Gewichts- und Volumprocente berechnet.

An das Vorstehende schliesst sich unmittelbar die Aufgabe an, wie viel Wasser hat man einem gegebenen Weingeiste zuzusetzen, um ihn auf einen bestimmten niedrigeren Gehalt zu bringen.

---

[1]) Man vergleiche auch Kopp: über das Verhalten der verschiedenen Mischungen von Alkohol und Wasser in Bezug auf die Dichtigkeit, in Pogg. Annal. Bd. LIII, S. 356.

Sind hier die Gehalte in Gewichtsprocenten angegeben, gleich a und a_1, und nennt man x die zu 100 Pfd. zuzusetzende Zahl Pfunde Wasser, so hat man

$$100 + x : 100 = a : a_1, \text{ woraus}$$
$$x = \left(\frac{a}{a_1} - 1\right) 100.$$

Um z. B. Weingeist, der in 100 Pfd. 90 Pfd. Alkohol enthält, auf Weingeist von 60 Gewichtsprocenten zu bringen, hat man zu 100 Pfd. zuzusetzen:

$$\left(\frac{90}{60} - 1\right) 100 = 0,5 \times 100 = 50 \text{ Pfd. Wasser.}$$

Will man dagegen wissen, wie viel Wasser man zu 100 Maass Weingeist von v Volumprocenten Gehalt setzen müsse, um diesen auf v_1 Procente zu bringen, so kann man wie folgt rechnen.

Ist P das Gewicht und S das specifische Gewicht des Weingeistes, so hat man:

$$P = 100\,S.$$

Giesst man hierzu w Maass Wasser, welche bei der genommenen Gewichtseinheit auch das Gewicht w haben, so wird man ein Volum Weingeist $= V$ erhalten, dessen Gehalt in Volumprocenten v_1 und dessen specifisches Gewicht S_1 sein soll. Damit erhält man:

$$P + w = 100\,S + w = V S_1 \text{ und}$$
$$V : 100 = v : v_1 \text{ oder}$$
$$V = 100 \cdot \frac{v}{v_1},$$

weil in dem gemischten Weingeist noch immer die v Maass Alkohol sind, welche in dem verwendeten sind. Aus diesen beiden Gleichungen findet man

$$w = 100 \left(\frac{v}{v_1} S_1 - S\right)$$

als die Wassermenge, welche man zu 100 Maass Weingeist von v Volumprocenten zusetzen muss, um Weingeist von v_1 Volumprocenten zu erhalten.

Soll z. B. Weingeist von 80 Proc. Gehalt auf 40 Proc. verdünnt werden, so hat man

$$w = 100 \left(\frac{80}{40} \cdot 0,9519 - 0,8639\right) = 103,99,$$

man muss 103,99 Maass Wasser von 60° F. zu 100 Maass Weingeist von 80 Proc. Gehalt giessen, um Weingeist von 40 Proc. Gehalt zu erhalten. Nach dieser Formel sind die Zahlen in der folgenden Tafel berechnet, wobei aber die specifischen Gewichte nach Gay-Lussac genommen, sich auf 15° C. beziehen, weshalb die in dem obigen Beispiel berechnete Zahl nicht ganz mit dem der Tafel übereinstimmt.

Will man wissen, wie viel Weingeist man durch diese Mischung erhält, so hat man

$$V = 100 \cdot \frac{v}{v_1},$$

und also für unser Beispiel 200 Maass.

Wassermenge, um 100 Maass stärkeren Weingeistes zu Weingeist von geringerer Stärke zu verdünnen.

	90	85	80	75	70	65	60	55	50
85	6,56								
80	13,79	6,83							
75	21,89	14,48	7,20						
70	31,05	23,14	15,35	7,64					
65	41,53	33,03	24,66	16,37	8,15				
60	53,65	44,48	35,44	26,47	17,58	8,76			
55	67,87	57,90	48,07	38,32	28,63	19,02	9,47		
50	84,71	73,90	63,04	52,43	41,73	31,25	20,47	10,35	
45	105,34	93,30	81,38	69,54	57,78	46,09	34,46	22,90	11,11
40	130,80	117,34	104,01	90,76	77,58	64,48	51,48	38,46	25,55
35	163,28	148,01	132,88	117,82	102,84	87,93	73,08	58,31	43,59
30	206,22	188,57	171,05	103,53	136,04	118,94	101,71	84,54	67,45
25	266,12	245,15	224,30	253,61	182,83	162,21	141,65	121,16	100,73
20	355,80	329,84	304,01	278,26	252,58	226,98	201,43	175,96	150,55
15	505,27	471,00	436,85	402,81	368,83	334,91	301,07	267,29	233,64
10	804,54	753,65	702,89	652,21	601,60	551,06	500,59	450,19	399,85

Um also 80procentigen Weingeist auf 40procentigen zu bringen, hat man nach dieser Tabelle auf 100 Maass Weingeist 104,01 Maass Wasser zuzusetzen. Man darf indess nicht schliessen, dass man 204,01 Maass Weingeist bekomme. Man erhält eine etwas geringere Menge, und zwar 200 Maass, wie oben berechnet ist.

Gay-Lussac hat eine ähnliche Tafel wie die letzte geliefert, zwar nicht ganz so genau, aber bedeutend weiter ausgedehnt, und deshalb häufig anwendbar. Aus diesem Grunde lassen wir sie hier folgen.

Wassermenge, um 1000 Maass Weingeist von bestimmten Graden zu verdünnen:

	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
31	33									
32	67	32								
33	100	65	31							
34	134	97	63	30						
35	167	129	94	61	30					
36	201	162	126	91	59	29				
37	234	194	157	122	89	58	28			
38	268	227	189	153	119	86	56	27		
39	302	260	220	183	148	115	84	55	27	
40	335	292	252	214	178	144	112	82	53	26
41	369	325	284	245	208	173	140	109	80	52
42	403	358	315	275	238	202	169	137	107	78
43	437	390	347	306	268	231	197	164	134	104
44	471	423	379	337	298	261	225	192	160	130
45	505	456	411	368	328	290	254	220	187	157
46	539	489	443	399	358	319	282	247	214	183
47	573	522	474	430	388	348	310	275	241	209
48	607	555	506	461	418	377	339	303	268	235
49	641	588	538	492	448	407	367	330	295	262
50	675	621	570	523	478	436	396	358	322	288
51	709	654	602	554	508	465	424	386	349	314
52	743	687	634	585	539	495	453	414	376	341
53	777	720	666	616	569	524	482	442	403	367
54	811	753	699	647	599	553	510	469	431	394
55	846	786	731	679	629	583	539	497	458	420
56	880	820	763	700	660	613	568	525	485	447
57	914	853	795	741	690	642	596	553	512	473
58	949	886	827	772	721	672	625	581	540	500
59	983	919	860	804	751	701	654	609	567	527
60	1017	953	892	835	781	731	683	637	594	553
61	1052	986	924	867	812	760	711	665	622	580
62	1086	1019	957	898	842	790	740	694	649	607
63	1121	1053	989	929	873	820	769	722	676	633
64	1155	1086	1022	961	904	850	798	750	704	660
65	1190	1120	1054	992	934	879	827	778	731	687
66	1224	1153	1086	1024	965	909	856	806	759	714
67	1259	1187	1119	1055	995	939	885	834	786	741
68	1293	1220	1151	1087	1026	969	914	863	814	767
69	1328	1254	1184	1118	1056	998	943	891	841	794
70	1363	1287	1216	1150	1087	1028	972	919	869	821
71	1397	1321	1249	1182	1118	1058	1001	918	897	848
72	1432	1354	1282	1213	1149	1088	1030	977	924	875
73	1467	1388	1314	1245	1180	1118	1060	1005	952	902
74	1502	1422	1347	1277	1211	1148	1089	1033	680	929
75	1536	1456	1380	1309	1241	1178	1118	1061	1008	956
76	1571	1489	1413	1340	1272	1208	1147	1089	1035	983
77	1606	1523	1445	1372	1303	1238	1177	1118	1063	1011
78	1641	1557	1478	1404	1334	1268	1206	1147	1091	1038
79	1676	1591	1511	1436	1365	1299	1235	1175	1119	1065
80	1711	1625	1544	1468	1396	1329	1265	1204	1147	1092
81	1746	1658	1577	1500	1427	1359	1294	1233	1175	1119
82	1781	1692	1610	1532	1458	1389	1323	1261	1203	1147
83	1816	1726	1643	1564	1489	1419	1353	1290	1231	1174
84	1851	1760	1676	1596	1521	1450	1382	1319	1259	1201
85	1886	1794	1709	1628	1552	1480	1412	1348	1287	1229
86	1921	1828	1742	1660	1583	1510	1442	1376	1315	1256
87	1956	1863	1775	1692	1614	1541	1471	1405	1343	1284
88	1992	1897	1808	1724	1645	1571	1501	1434	1371	1311
89	2027	1931	1841	1757	1677	1602	1531	1463	1400	1339
90	2062	1966	1875	1789	1708	1633	1561	1492	1428	1367

	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49
31										
32										
33										
34										
35										
36										
37										
38										
39										
40										
41	25									
42	51	25								
43	76	50	24							
44	102	75	49	24						
45	127	99	73	47	23					
46	153	124	97	71	46	23				
47	179	149	122	95	70	46	22			
48	204	174	146	119	93	68	45	22		
49	230	200	171	143	116	91	67	44	21	
50	256	225	195	167	140	114	89	66	43	21
51	281	250	220	191	163	137	112	87	64	42
52	307	275	244	215	187	160	134	110	86	63
53	333	300	269	239	210	183	157	132	107	84
54	359	325	293	263	234	206	179	153	129	105
55	385	350	318	287	257	229	202	176	151	127
56	411	376	343	311	281	252	224	198	172	148
57	436	401	367	335	305	275	247	220	194	169
58	462	426	392	359	328	298	269	242	216	190
59	488	452	417	384	352	321	292	264	237	212
60	514	477	442	408	375	345	315	286	259	233
61	540	503	467	432	399	368	338	309	281	254
62	566	528	491	456	423	391	360	331	303	276
63	593	554	516	481	447	414	383	353	325	297
64	619	579	541	505	471	438	406	376	346	318
65	645	605	566	529	494	461	429	398	368	340
66	671	630	591	554	518	484	451	420	390	361
67	697	656	616	578	542	508	474	443	412	383
68	723	681	641	603	566	531	497	465	434	404
69	750	707	666	627	590	554	520	487	456	426
70	776	732	691	652	614	578	543	510	478	447
71	802	758	716	676	638	601	566	532	500	469
72	828	784	741	701	662	625	589	555	522	491
73	855	810	767	725	686	648	612	578	544	512
74	881	835	792	750	710	672	635	600	567	534
75	908	861	817	775	734	695	658	623	589	556
76	934	887	842	799	758	719	681	645	611	578
77	961	913	867	824	782	743	705	668	633	599
78	987	939	893	849	807	766	728	691	655	621
79	1014	965	918	873	831	790	751	713	678	643
80	1040	991	943	898	855	813	774	736	700	665
81	1067	1017	969	923	879	837	797	759	722	687
82	1093	1043	994	948	904	861	821	782	745	709
83	1120	1069	1020	973	928	885	844	805	767	731
84	1147	1095	1045	998	952	909	867	828	789	753
85	1173	1121	1071	1023	977	933	891	851	812	775
86	1200	1147	1096	1048	1001	957	914	874	834	797
87	1227	1173	1122	1073	1026	981	938	897	857	819
88	1254	1200	1147	1098	1050	1005	961	920	880	841
89	1281	1226	1173	1123	1075	1029	985	943	902	863
90	1308	1252	1199	1148	1100	1053	1009	965	925	866

	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59
31										
32										
33										
34										
35										
36										
37										
38										
39										
40										
41										
42										
43										
44										
45										
46										
47										
48										
49										
50										
51	21									
52	41	20								
53	62	41	20							
54	83	61	40	19						
55	103	81	60	39	19					
56	124	102	80	59	38	19				
57	145	122	100	78	58	38	19			
58	166	142	120	99	77	57	37	18		
59	187	163	140	118	96	76	56	37	18	
60	208	183	160	137	116	95	74	55	36	18
61	229	204	180	157	135	114	93	73	54	35
62	250	225	200	177	155	133	112	92	72	53
63	271	245	221	197	174	152	131	110	90	71
64	292	266	241	217	194	171	150	128	109	89
65	313	286	261	237	213	190	168	147	127	107
66	334	307	281	256	233	209	187	166	145	125
67	355	328	301	276	252	229	206	184	163	143
68	376	348	322	296	272	248	225	203	181	160
69	397	369	342	316	291	267	244	221	200	178
70	418	390	362	336	311	286	263	240	218	196
71	439	411	383	356	331	306	282	259	236	214
72	460	431	403	376	350	325	301	277	255	232
73	482	452	424	396	370	344	320	296	273	251
74	503	473	444	416	390	364	339	315	291	269
75	524	494	465	437	409	383	358	333	310	287
76	546	515	485	457	429	403	377	352	328	305
77	567	536	506	477	449	422	396	371	347	323
78	588	557	527	497	469	442	415	390	365	341
79	610	578	547	517	489	461	434	409	384	360
80	631	599	568	538	509	481	454	428	402	378
81	653	620	588	558	529	500	473	447	421	396
82	674	641	609	578	549	520	492	465	440	415
83	696	662	630	599	569	540	512	485	458	433
84	717	683	651	619	589	559	531	504	477	451
85	739	705	671	640	609	579	550	523	496	470
86	761	726	692	660	629	599	570	542	515	488
87	782	747	713	681	649	619	589	561	534	507
88	804	769	734	701	669	639	609	580	553	526
89	826	790	755	722	690	659	629	600	572	544
90	848	812	777	743	710	679	648	619	591	563

	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69
61	17									
62	35	17								
63	52	34	17							
64	70	52	34	17						
65	88	69	51	33	16					
66	105	86	68	50	33	16				
67	123	104	85	67	49	32	16			
68	140	121	102	84	66	49	32	16		
69	158	138	119	101	82	65	48	32	16	
70	176	156	136	117	99	81	64	47	31	15
71	193	173	153	134	116	98	80	63	47	31
72	211	191	171	151	132	114	97	79	63	46
73	229	208	188	168	149	131	113	95	78	62
74	247	226	205	185	166	147	129	111	94	77
75	265	243	222	202	183	164	145	127	100	93
76	283	261	240	219	199	180	162	143	126	109
77	300	278	257	236	216	197	178	159	142	124
78	318	296	274	253	233	213	194	176	157	140
79	336	314	292	271	250	230	211	192	173	155
80	354	331	309	288	267	247	227	208	189	171
81	372	349	327	305	284	263	243	224	205	187
82	390	367	344	322	301	280	260	240	221	203
83	409	385	362	339	318	297	276	256	237	218
84	427	403	379	357	335	313	293	273	253	234
85	445	421	397	374	352	330	309	289	269	250
86	463	438	415	391	369	347	326	305	285	266
87	481	456	432	409	386	364	343	322	302	282
88	500	474	450	426	403	381	359	338	318	298
89	518	493	468	444	421	398	376	355	334	314
90	537	511	486	462	438	415	393	372	351	331

	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79
71	15									
72	30	15								
73	46	30	15							
74	61	45	30	15						
75	76	60	45	29	14					
76	92	75	60	44	29	14				
77	107	91	75	59	44	29	14			
78	123	101	90	74	58	43	28	14		
79	138	121	105	88	73	57	43	28	14	
80	153	136	120	103	87	72	57	42	28	14
81	169	152	135	118	102	86	71	56	42	27
82	184	167	150	133	117	101	85	70	56	41
83	200	182	165	148	131	116	100	85	70	55
84	216	198	180	163	146	130	114	99	84	69
85	231	213	195	178	161	145	129	113	98	83
86	247	229	211	193	176	159	143	127	112	97
87	263	244	226	208	191	174	158	142	126	111
88	279	260	241	223	206	189	172	156	140	125
89	295	275	257	239	221	204	187	171	155	139
90	311	291	273	254	236	219	202	185	169	153

	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89
81	14									
82	27	13								
83	41	27	13							
84	55	40	27	13						
85	68	54	40	26	13					
86	82	68	54	40	26	13				
87	96	81	67	53	39	26	13			
88	110	95	81	66	53	39	26	13		
89	124	109	94	80	66	52	32	26	26	
90	138	123	108	94	79	66	52	39	39	13

Der Gebrauch dieser Tafel kann keinem Missverständniss unterliegen. Handelte es sich darum, 75procentigen Weingeist auf 33procentigen zu verdünnen, so sucht man 75 in der ersten Längenspalte und 33 in der obersten Querspalte auf. Wo beide sich treffen, steht 1309. Also sind 1309 Maass Wasser zu 1000 Maass 75procentigem Weingeist hinzusetzen, um ihn in 33procentigen zu verwandeln.

Hierher gehört noch die Aufgabe, wie viel geringhaltigen Weingeist zu einem stärkeren gesetzt werden muss, um einen mittleren zu erhalten.

Man habe dazu 100 Maass des stärkeren im Gehalte von v in Volumprocenten, dem specifischen Gewichte S und dem Gewichte P.

Zu ihm bringe man V_1 Maass schwächeren vom Gehalte v_1, dem specifischen Gewichte S_1 und dem Gewichte P_1;

und erhalte hierdurch V_2 Maass vom Gehalte v_2, dem specifischen Gewichte S_2 und dem Gewichte P_2. Dies giebt die Gleichungen

$$P = 100\,S;\quad P_1 = V_1\,S_1;\quad P_2 = P + P_1 = 100\,S + V_1\,S_1 = V_2\,S_2.$$

Die Alkoholmenge, welche in dieser Mischung enthalten ist, beträgt

$$v + \frac{V_1}{100}\,v_1.$$

Da aber der gemischte Weingeist den Gehalt v_2 haben soll, so muss diese Alkoholmenge auch

$$\frac{V_2}{100}\cdot v_2$$

sein, und man hat die weitere Gleichung

$$V_2\,v_2 = 100\,v + V_1\,v_1,$$

was mit den obigen

$$\frac{100\,S' + V_1\,S_1}{S_2}\cdot v_2 = 100\,v + V_1\,v_1$$

giebt, woraus dann

$$V_1 = \frac{100\,.\,\frac{v}{v_2}\,S_2 - 100\,S'}{S'_1 - \frac{v_1}{v_2}\,S_2}$$

folgt.

Der Zähler dieses Bruchs ist die Wassermenge, welche man zu 100 Maass des stärkeren Weingeistes zusetzen müsste, um Weingeist von der geforderten Stärke zu erhalten; er kann also unmittelbar aus

der vorhergehenden Tafel genommen werden. Der Nenner lässt sich schreiben

$$\frac{v_1}{v_2}\left(\frac{v_2}{v_1} S'_1 - S'_2\right)$$

und ist damit die Zahl Maasse Wasser, welche man zu $\frac{v_1}{v_2}$ Maass Weingeist vom Gehalte v_2 setzen müsste, um diesen auf den Gehalt v_1 herabzubringen.

Sollen z. B. 100 Maass Weingeist von 80 Proc. Gehalt durch Zusatz von Weingeist vom Gehalte 20 Proc. auf 50 Proc. gebracht werden, so giebt zuerst die Tafel, dass man zu 100 Maass Weingeist von 80 Proc. Gehalt 63,04 Maass Wasser bringen müsse, um ihn auf 50 Proc. zu bringen. Dann sieht man, dass zu einem Maass Weingeist von 50 Proc. Gehalt, um ihn auf 20 Proc. zu bringen, 1,51 Maass Wasser erfordert werden; man hat daher

$$V_1 = \frac{63,04}{\frac{20}{50} \times 1,51} = 104,3,$$

das heisst, man hat 104,3 Maass Weingeist von 20 Proc. zuzusetzen. Man erhält damit

$$V_2 = \frac{100 \,.\, 80 + 104,3 \,.\, 20}{50} = 201,7 \text{ Maass Weingeist von 50 Proc.}$$

Mit Hülfe der oben gegebenen Bestimmungen kann man durch jedes Mittel, das zur Erkenntniss des specifischen Gewichtes eines Weingeistes führt, die Zusammensetzung dieses Weingeistes erfahren. Die meiste Bequemlichkeit hierzu geben die Aräometer, und für die praktischen Bedürfnisse sind daher auch ganz allgemein die Aräometer, und zwar die mit fester Scale, eingeführt. Um den Gebrauch des Instrumentes noch mehr dem speciellen Zweck anzupassen, hat man ihre Scalen so eingerichtet, dass sie unmittelbar den Alkoholgehalt in Procenten angeben, häufig in doppelter Weise, in Gewichts- und Volumprocenten; diese Aräometer heissen dann Alkoholometer.

Die letzteren bezieht Tralles auf die Temperatur 60° F. $= 12^4/_9$ R. $= 15^5/_9$° C.

Das Centesimal-Alkoholometer von Gay-Lussac giebt ebenfalls Volumprocente, aber für die Temperatur 15° C.

Das Alkoholometer von Meissner giebt Volum- und Gewichtsprocente, die ersteren bezogen auf 14° R. = 17,5° C.

Dies sind die drei Alkoholometerscalen, welche wohl am häufigsten gebraucht werden. Wir wollen zuerst sehen, wie weit die Angaben dieser drei Alkoholometer mit einander übereinstimmen. Hat man für einen Weingeist die Stärke in Volumprocenten: t nach Tralles, g nach Gay-Lussac und m nach Meissner, so soll dies sagen:

100 Maass gemessen bei $15^5/_9$° C. enthalten t Maass Alkohol gemessen bei $15^5/_9$° C.; und

100 Maass gemessen bei 15° C. enthalten g Maass Alkohol gemessen bei 15° C. und endlich

100 Maass Weingeist gemessen bei 17,5° C. enthalten m Maass Alkohol bei 17,5° C.

Nun seien die specifischen Gewichte dieses Weingeistes bei den Temperaturen

$15^5/_9$ C. 15^0 C.   17,5 C.

s_t s_g s_m

während die Volume des Alkohols bei diesen Temperaturen nach Kopp sich ergeben:

1,01645   1,01585   1,01857.

Werden nun 100 Maass dieses Weingeistes von 15° C. auf $15^5/_9$ C. erwärmt, so wird das Volum dieses Weingeistes

$$V = 100 \cdot \frac{s_g}{s_t}.$$

Die g Maass Alkohol von 15° C. werden ebenso bei $15^5/_9$ C. sein

$$g \cdot \frac{1,01645}{1,01585} = g \,.\, 1,00060,$$

und nun hat man für die Bestimmung bei $15^5/_9$ C. den Alkoholgehalt

$$V : 100 = g \,.\, 1,00060 : g \,.\, 1,00060 \cdot \frac{100}{V}$$

und es müsste daher die Tralles'sche Stärke sein

$$t = g \,.\, 1,00060 \cdot \frac{s_t}{s_g}$$

und ebenso

$$t = m \,.\, 0,99788 \cdot \frac{s_t}{s_m}.$$

Damit erhält man für die schwächsten Weingeiste

$t = g \,.\, 1,00052$ und $t = m \,.\, 0,99823$,

und dieses sind die grössten Differenzen. Man sieht leicht, dass man diese Unterschiede für technische Zwecke ganz unbeachtet lassen kann.

Vergleicht man nun aber in der That die Angaben in den Gay-Lussac'schen Tafeln mit den Angaben, welche Tralles in seinen Tafeln niedergelegt hat, so findet man Unterschiede, welche bis zu einem halben Procent ansteigen, und bei den Angaben von Meissner findet man gar Unterschiede, welche bis zu 2 Proc. wachsen. Diese Unterschiede können daher nicht in der verschiedenen Temperatur begründet sein, für welche die Alkoholometer von Tralles, Gay-Lussac und von Meissner construirt sind, sondern darin, dass die Construction auf verschiedenen Erfahrungsgrundlagen beruhen.

Tralles hat seine Tafeln und Alkoholometer auf die oben gegebenen Bestimmungen von Gilpin gegründet; Gay-Lussac hat über die Grundlage seiner Tafeln nichts bekannt gemacht, und die Meissner'schen Alkoholometer beruhen auf specifischen Gewichtsbestimmungen, welche Meissner bei 14° R. anstellte. Bei der grossen Sorgfalt, mit welcher die Gilpin'schen Bestimmungen angestellt wurden, bei dem grossen Umfange dieser Bestimmungen, und bei der nahen Uebereinstimmung zwischen den Tralles'schen Tafeln und den von Gay-Lussac gegebenen, wird es erlaubt sein, den Tralles'schen Angaben allein zu folgen, und das soll im Folgenden geschehen.

Zu dem Ende geben wir zuerst eine Tafel, welche für die einzelnen Volumprocente nach Tralles die specifischen Gewichte des Weingeistes, die wahren Gewichtsprocente, die sogenannten Gewichtsprocente nach Richter, von denen nachher noch die Rede sein wird, dann die Angaben der bekannten Aräometer von Beck, Baumé und Cartier enthält; zu den specifischen Gewichten haben wir auch noch die oben erwähnten Bestimmungen von Gay-Lussac zur Vergleichung beigefügt.

I. Tafel der specifischen Gewichte des Weingeistes, der Volumprocente nach Tralles, der Gewichtsprocente und der Angaben verschiedener Aräometerscalen.

Volumprocente nach Tralles.	Gewichtsprocente.	Sogen. Gewichtsprocente nach Richter.	Aräometer von Beck. Grade.	Aräometer von Baumé. Grade.	Aräometer von Cartier. Grade.	Specifisches Gewicht nach Gilpin.	Specifisches Gewicht nach Gay-Lussac.
0	0	0	0,0	10	11	1,0000	1,0000
1	0,80	—	—	—	—	0,9985	—
2	1,60	—	—	—	—	9970	—
3	2,40	—	—	—	—	9956	—
4	3,20	—	1,0	—	—	9942	—
5	4,00	4,00	1,2	11	12	9928	—
6	4,81	—	1,4	—	—	9915	—
7	5,62	—	1,6	—	—	9902	—
8	6,43	—	1,9	—	—	9890	—
9	7,24	—	2,1	—	—	9878	—
10	8,05	7,50	2,3	12	—	9866	—
11	8,87	—	2,5	—	—	9854	—
12	9,69	—	2,7	—	13	9844	—
13	10,51	—	2,9	—	—	9832	—
14	11,33	—	3,1	—	—	9821	—
15	12,15	10,58	3,3	—	—	9811	—
16	12,98	—	3,5	13	—	9800	—
17	13,80	—	3,6	—	—	9790	—
18	14,63	—	3,8	—	—	9780	—
19	15,46	—	4,0	—	14	9770	—
20	16,28	13,55	4,2	—	—	9760	—
21	17,11	—	4,4	—	—	9750	—
22	17,95	—	4,6	—	—	9740	—
23	18,78	—	4,8	14	—	9729	—
24	19,62	—	4,9	—	—	9719	—
25	20,46	16,60	5,1	—	—	9709	—
26	21,30	—	5,3	—	15	9698	—
27	22,14	—	5,5	—	—	9688	—
28	22,99	—	5,7	—	—	9677	—
29	23,84	—	5,9	15		9666	—
30	24,69	19,78	6,1	—	—	9655	0,9656
31	25,55	—	6,4	—	—	9643	—
32	26,41	—	6,6	—	—	9631	—
33	27,27	—	6,8	—	16	9618	—
34	28,13	—	7,0	16		9605	—
35	28,99	23,50	7,2	—	—	9592	9595
36	29,86	—	7,5	—	—	9579	—
37	30,74	—	7,7	—	—	9565	—
38	31,62	—	8,0	—	17	9550	—
39	32,50	—	8,3	17	—	9535	—
40	33,39	27,95	8,6	—	—	9519	9523
41	34,28	—	8,0	—	—	9503	—
42	35,18	—	9,2	—	18	9487	—
43	36,08	—	9,5	18	—	9470	—
44	36,99	—	9,8	—	—	9452	—
45	37,90	32,30	10,2	—	—	9435	9440
46	38,82	—	10,5	19	19	9417	—
47	39,74	—	10,9	—	—	9399	—
48	40,66	—	11,2	—	—	9381	—
49	41,59	—	11,6	—	—	9362	—

Fortsetzung der Tafel I.

Volumprocente nach Tralles.	Gewichtsprocente.	Sogen. Gewichtsprocente nach Richter.	Aräometer von			Specifisches Gewicht nach	
			Beck. Grade.	Baumé. Grade.	Cartier. Grade.	Gilpin.	Gay-Lussac.
50	42,52	36,46	11,9	20	20	0,9343	0,9348
51	43,47	—	12,3	—	—	9323	—
52	44,42	—	12,7	—	—	9303	—
53	45,36	—	13,1	21	—	9283	—
54	46,32	—	13,5	—	21	9262	—
55	47,29	41,00	13,9	—	—	9242	9248
56	48,26	—	14,3	22	—	9221	—
57	49,23	—	14,8	—	22	9200	—
58	50,21	—	15,2	23	—	9178	—
59	51,20	—	15,6	—	—	9156	—
60	52,20	45,95	16,1	—	23	9134	9141
61	53,20	—	16,5	24	—	9112	—
62	54,21	—	17,0	—	—	9090	—
63	55,21	—	17,5	25	24	9067	—
64	56,22	—	18,0	—	—	9044	—
65	57,24	51,40	18,4	—	25	9021	9027
66	59,27	—	18,9	26	—	8997	—
67	59,32	—	19,4	—	—	8973	—
68	60,38	—	20,0	27	26	8949	—
69	61,42	—	20,5	—	—	8925	—
70	62,50	57,12	21,0	28	27	8900	8907
71	63,58	—	21,5	—	—	8875	—
72	64,66	—	22,1	—	—	8850	—
73	65,74	—	22,6	29	28	8824	—
74	66,83	—	23,2	—	—	8799	—
75	67,93	62,97	23,8	30	29	8778	8799
76	69,05	—	24,4	—	—	8747	—
77	70,18	—	25,0	31	30	8720	—
78	71,31	—	25,6	—	—	8693	—
79	72,45	—	26,2	32	—	8664	—
80	73,59	69,20	26,8	—	31	8639	8645
81	74,74	—	27,4	33	—	8611	—
82	75,91	—	28,0	34	32	8583	—
83	77,09	—	28,7	—	—	8555	—
84	78,29	—	29,4	35	33	8526	—
85	79,50	75,35	30,1	—	—	8496	8502
86	80,71	—	30,8	36	34	8466	—
87	81,94	—	31,5	37	35	8436	—
88	83,19	—	32,2	—	—	8405	—
89	84,46	—	33,0	38	36	8373	—
90	85,75	81,86	33,8	—	—	8340	8346
91	87,09	—	34,7	39	37	8306	—
92	88,37	—	35,5	40	38	8272	—
93	89,71	—	36,4	41	—	8237	—
94	91,07	—	37,3	—	39	8201	—
95	92,46	89,34	38,2	42	40	8164	8168
96	93,89	—	39,2	43	—	8125	—
97	95,34	—	40,3	44	41	8084	—
98	96,84	—	41,5	45	42	8041	—
99	98,39	—	42,7	46	43	7995	—
100	100,00	100,00	43,9	47	—	7946	7947

Zu dieser Tafel I ist Folgendes zu bemerken.

Die Spalte 1 giebt der Reihe nach die Volumprocente, die Spalte 2 die diesen entsprechenden Gewichtsprocente. Sie sagt also z. B., dass ein Weingeist, der die Stärke 55 Proc. Tralles hat, 47,29 Gewichtsprocente Alkohol enthält, das heisst in 100 Pfd. 47,29 Pfd. wasserfreien Alkohol.

Will man aus dieser Tafel z. B. wissen, wie viel Proc. Tralles eine Mischung von 50 Pfd. Alkohol und 50 Pfd. Wasser hat, so sieht man, dass zu

49,23 Gewichtsprocenten 57 Volumprocente und zu
50,21 „ 58 „

gehören. Die Differenzen sind:

0,98 und 1,

und nun rechnet man

$$0{,}98 : (50 - 49{,}23) = 1 : x,$$

woraus

$$x = \frac{77}{98} = 0{,}8$$

nahezu folgt, und man hat nun, dass dieser Weingeist 57,8 Volumprocente enthält, d. h. dass 100 Maass von ihm, gemessen bei $15^5/_9$ C., 57,8 Maass Alkohol enthalten, diese bei derselben Temperatur gemessen.

Die dritte Spalte enthält die Angaben der Richter'schen Scale, welche gewöhnlich auch Gewichtsprocente genannt werden. Richter hat nur vier Mengungen vorgenommen, und darnach seine Scale durch Interpolation construirt. Man sieht leicht, dass diese Richter'schen Grade weit entfernt sind, die Zusammensetzung eines Weingeistes dem Gewichte nach richtig zu geben.

Die weitere Spalte dient dazu, aus den Angaben des Beck'schen Aräometers die Zusammensetzung eines Weingeistes zu ersehen. Es ist dabei vorausgesetzt, dass das Beck'sche Aräometer in Weingeist von der für die Alkoholometrie angenommenen Normaltemperatur von 60^0 F. $= 12^4/_9{}^0$ R. $= 15^5/_9{}^0$ C. gebracht werde. Zeigt es dort z. B. 20 Grade, so hat der Weingeist die Stärke von 68 Proc. Tralles.

Die beiden weiteren Spalten geben die Angaben der Aräometer von Baumé und Cartier in Weingeist, von der in den beiden ersten Spalten angegebenen Stärke. Bei der Ungleichheit, die in den Scalen der Aräometer herrscht, welche diese Namen tragen, sind nur die Angaben für ganze Grade mitgetheilt.

Die zweitletzte Spalte giebt das specifische Gewicht des Weingeistes, welcher die in der ersten Spalte bezeichnete Stärke hat, welches diesem Weingeiste bei der Temperatur 60^0 F. gegen Wasser von derselben Temperatur zukommt. Tralles hat diese specifischen Gewichte auf Wasser von der grössten Dichte bezogen; wir haben sie, wie dies Gilpin that, auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen, weil dieses für die auf S. 502 gelehrten Anwendungen bequemer ist, während beides für andere Zwecke ganz gleichgültig ist.

Will man aus einem bei 60^0 F. bestimmten specifischen Gewichte eines Weingeistes dessen Stärke feststellen, so findet man das entweder unmittelbar aus der Tafel oder durch Interpolation. Ist z. B. das specifische Gewicht eines Weingeistes bei der genannten Temperatur gegen Wasser von gleicher Temperatur 0,8955, also zwischen den in der Tafel enthaltenen Zahlen 8949 und 8973 enthalten, so sagt man

$$8973 - 8949 : 8973 - 8955 = 1 : x$$
$$24 : 18 = 1 : x,$$

woraus $x = {}^3/_4$ und die Stärke des Weingeistes gleich $67^3/_4$ wird, so dass also 100 Maass von diesem Weingeiste $67^3/_4$ Maass absoluten Alkohol enthalten, beides bei 60° F. gemessen.

Die letzte Spalte der obigen Tafel I enthält noch die früher erwähnten von Gay-Lussac angegebenen specifischen Gewichte; sie beziehen sich aber auf Gay-Lussac'sche Volumprocente und die Temperatur 15° C. Sie sind also genau genommen nicht unmittelbar vergleichbar mit den Zahlen der vorhergehenden Spalte, doch ist die Aenderung, welche man an ihnen anzubringen hat, um sie wie die Zahlen der vorhergehenden Spalte auf Tralles'sche Volumprocente und auf die Temperatur $15^5/_9$ C. zu bringen, ganz unbedeutend. Man sieht, dass diese Zahlen von Gay-Lussac für die Technik als mit den Gilpin'schen gleich zu behandeln sind.

Um aus dem specifischen Gewichte eines Weingeistes bei einer anderen als der angenommenen Normaltemperatur die Stärke derselben zu erkennen, hat Tralles zwei weitere Tafeln berechnet, welche wir hier in etwas anderer Form geben.

II. Specifisches Gewicht eines Weingeistes von verschiedener Stärke bei Temperaturen von 30° F. bis 100° F., das des Wassers bei 39°,83 F. = 10000.

Alkoholgehalt bei 60° F. in Volumprocenten.	Temperatur nach Fahrenheit: 30°	35°	40°	45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°	80°	85°	90°	95°	100°
0	9998	10000	10000	10000	9998	9995	9991	9986	9980	9974	9967	9959	9951	9941	9931
5	9928	9929	9929	9928	9926	9923	9919	9914	9908	9901	9894	9886	9877	9868	9857
10	9872	9872	9871	9869	9866	9862	9857	9851	9844	9837	9828	9820	9810	9800	9789
15	9827	9825	9823	9819	9814	9808	9802	9795	9787	9777	9768	9758	9747	9735	9723
20	9790	9786	9780	9774	9767	9759	9751	9742	9732	9721	9710	9698	9685	9672	9658
25	9756	9748	9739	9731	9721	9710	9700	9689	9676	9664	9650	9637	9622	9607	9591
30	9719	9708	9697	9685	9672	9659	9646	9632	9618	9603	9587	9571	9555	9538	9521
35	9672	9658	9644	9629	9614	9599	9583	9566	9550	9533	9515	9497	9479	9461	9442
40	9613	9597	9580	9562	9545	9528	9510	9492	9473	9454	9435	9416	9396	9376	9356
45	9539	9521	9503	9484	9466	9446	9427	9407	9387	9367	9347	9326	9305	9284	9263
50	9453	9454	9415	9395	9375	9355	9335	9314	9293	9272	9251	9229	9207	9185	9162
55	9358	9338	9318	9297	9276	9255	9234	9212	9191	9169	9147	9125	9102	9079	9056
60	9253	9233	9212	9191	9169	9148	9126	9104	9082	9059	9036	9013	8990	8967	8943
65	9148	9122	9101	9080	9058	9035	9013	8991	8968	8945	8921	8898	8875	8851	8826
70	9025	9004	8982	8960	8937	8914	8892	8869	8846	8823	8799	8775	8751	8727	8702
75	8900	8878	8856	8833	8811	8788	8765	8742	8719	8695	8671	8646	8622	8598	8573
80	8768	8746	8723	8701	8678	8654	8631	8608	8584	8560	8535	8511	8487	8462	8437
85	8627	8604	8581	8558	8535	8511	8488	8464	8440	8416	8392	8367	8343	8318	8293
90	8472	8449	8426	8403	8380	8356	8332	8308	8284	8260	8235	8211	8186	8161	8136

III. 100 Maasse Weingeist, dessen scheinbares specifisches Gewicht, durch einen Glaskörper bestimmt, bei nachstehenden Graden Fahrenheit's die angegebenen Werthe besitzt, würden bei 60° F. an Alkohol von 7939 specif. Gewicht und 60° F. enthalten:

Maasse Alkohol.	30°	35°	40°	45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°	80°	85°
0	9994	9997	9997	9998	9997	9994	9991	9987	9981	9976	9970	9962
5	9924	9926	9926	9926	9925	9922	9919	9915	9909	9908	9897	9889
10	9868	9869	9868	9867	9865	9861	9857	9852	9845	9839	9831	9823
15	9823	9822	9820	9817	9813	9807	9802	9796	9788	9779	9771	9761
20	9786	9782	9777	9772	9766	9759	9751	9743	9733	9723	9713	9701
25	9752	9745	9737	9729	9720	9709	9700	9690	9678	9666	9653	9640
30	9715	9705	9694	9683	9671	9658	9646	9633	9619	9605	9590	9574
35	9668	9655	9641	9627	9612	9598	9583	9567	9551	9535	9518	9500
40	9609	9594	9577	9560	9544	9527	9510	9493	9474	9456	9438	9419
45	9535	9518	9500	9482	9464	9445	9427	9408	9388	9369	9350	9329
50	9449	9431	9413	9393	9374	9354	9335	9315	9294	9274	9253	9232
55	9354	9335	9316	9295	9275	9254	9234	9213	9192	9171	9150	9128
60	9249	9230	9210	9189	9168	9147	9126	9105	9083	9061	9039	9016
65	9140	9120	9099	9078	9056	9034	9013	8992	8969	8947	8924	8901
70	9021	9001	8980	8958	8936	8913	8892	8870	8847	8825	8801	8778
75	8896	8875	8854	8832	8810	8787	8765	8743	8720	8697	8673	8649
80	8764	8743	8721	8699	8676	8653	8631	8609	8585	8562	8538	8514
85	8623	8601	8579	8556	8533	8510	8488	8465	8441	8418	8394	8370
90	8469	8446	8423	8401	8379	8355	8332	8309	8285	8262	8238	8214

Reductionstäfelchen für einen Messingkörper.

Von den specifischen Gewichten zu subtrahiren:						Zu den specifischen Gewichten zu addiren:					
− 5	− 4	− 3	− 2	− 2	− 1	0	+ 1	+ 2	+ 2	+ 3	+ 4

Die Tafel II setzt voraus, dass das specifische Gewicht des Weingeistes bezogen sei auf Wasser von der grössten Dichte und corrigirt wegen der Ausdehnung des Gefässes oder Körpers, dessen man sich bei der Bestimmung derselben bedient hat. Will man die specifischen Gewichte wie in Tafel I auf Wasser von 60° F. beziehen, so hat man sie alle mit 1,0009 zu multipliciren.

Verlangt man mit Hülfe dieser Tafel die Stärke eines Alkohols zu wissen, dessen specifisches Gewicht oder dessen Temperatur genau in der Tafel enthalten ist, so verfährt man genau so wie bei dem oben gegebenen Beispiele über den Gebrauch der Tafel I. Ist aber weder das specifische Gewicht noch die Temperatur genau in der Tafel enthalten, soll z. B. der Alkoholgehalt für das specif. Gewicht 0,9321 und die Temperatur 25° C. = 77° F. aufgesucht werden, so verfährt man wie folgt:

	Proc. Alkohol	für 75° F.	80° F.	Differenz
	45	9367	9347	20
	50	9272	9251	21
Differenz	5	95	96	

Daraus ergiebt sich für 77° F. und für

$$45 \text{ Proc. Alkohol } \quad 9367 - 2 \times \tfrac{20}{5} = 9359$$
$$50 \quad „ \quad „ \quad 9272 - 2 \times \tfrac{21}{5} = 9263{,}6$$

Differenz 95,4

Nimmt man diese Differenz zu 95 an, so kommt auf jedes Procent 19 und zu dem specif. Gewichte 9321 gehören daher

$$45 + \frac{9359 - 9321}{19} = 45 + \frac{38}{19} = 47 \text{ Volumprocente.}$$

Dieses Resultat sagt, dass der untersuchte Weingeist, abgekühlt auf die Normaltemperatur von 60° F., in 100 Maass 47 Maass Alkohol enthält; bei 25° C. sind aber nicht in 100 Maass Weingeist 47 Maass Alkohol enthalten, weil Weingeist und Alkohol sich bei Temperaturerhöhung verschieden ausdehnen.

Die Tafel III giebt in gleicher Weise wie Tafel II die Stärke eines Weingeistes aus dem specifischen Gewichte, aber unter der Voraussetzung, dass dieses specifische Gewicht mit Hülfe eines Glaskörpers bestimmt und nicht wegen der Ausdehnung des Glases corrigirt worden sei; daher der Ausdruck „scheinbares specifisches Gewicht“. Das Reductionstäfelchen am Ende dieser Tafel gebraucht man, im Falle das specifische Gewicht mit Hülfe eines Messingkörpers bestimmt würde.

Hat man das specifische Gewicht eines Weingeistes bei einer Temperatur gemessen und das Volum des Weingeistes etwa bei einer anderen, so kann man, wie in folgendem Beispiele, die Menge des Alkohols berechnen. 350 Quart Weingeist hat man bei 75° F. gemessen, und deren specif. Gewicht bei 65° F. mit Hülfe eines Glaskörpers gleich 0,8609 gefunden. Die Tafel III zeigt die Stärke des Weingeistes = 80, das heisst 100 Maass dieses Weingeistes gemessen bei 60° F. enthalten 80 Maass Alkohol. Die Tafel II giebt nun für das specifische Gewicht des Weingeistes von 80 Proc. bei den Temperaturen 60° und 75° F. die Zahlen 8631 und 8560. Die Volume derselben Menge Flüssigkeit bei diesen Temperaturen verhalten sich daher wie 8560 : 8631, und obige 350 Quart hätten daher bei 60° F. das Volum x mit

$$8631 : 8560 = 350 : x,$$

oder 347,12 Quart eingenommen. Diese enthalten zu 80 Proc. 277,7 Maass Alkohol von 60° F.

Genau genommen hätte hier auch die Ausdehnung des Gefässes, in welchem der Weingeist gemessen wird, berücksichtigt werden müssen. Bei der Art und Weise, wie gewöhnlich die Volume des Weingeistes beim Handel im Grossen gemessen werden, lässt sich die obige Rechnung kaum anwenden.

Den Gehalt an Alkohol von 60° F. in 100 Maass Weingeist von derselben Temperatur nennt man die Stärke des Weingeistes, dagegen den Gehalt an Alkohol in 100 Maass Weingeist von beliebiger Temperatur den wahren Alkoholgehalt, den letzten wieder gemessen bei 60° F. So ist in dem letzten Beispiele 80 die Stärke des Weingeistes, aber $\frac{277{,}7}{350} = 79{,}3$ der wahre Alkoholgehalt jener 350 Maass Weingeist.

Die Franzosen gebrauchen in gleicher Weise die Worte *force* und *richesse*, beziehen aber beides auf 15° C.

Tralles hat noch eine Tafel berechnet, welche den wahren Alkoholgehalt angiebt, wenn Volum und specifisches Gewicht bei derselben Temperatur bestimmt ist; wir lassen diese weg, als durch die später folgende Tafel V entbehrlich.

Wendet man zur Untersuchung eines Weingeistes ein Alkoholometer an, so könnte man zuerst mit der Angabe des Alkoholometers aus Tafel I das specifische Gewicht, und dann mit Hülfe der Tafel III die Stärke des Weingeistes aufsuchen, und auch hieraus den wahren Alkoholgehalt berechnen. Statt dessen hat nun Tralles noch zwei Tafeln berechnet, welche unmittelbar aus den Angaben des Alkoholometers und des Thermometers, die eine die Stärke des Weingeistes, die andere den wahren Alkoholgehalt angeben. Die Tralles'sche Tafel bezieht sich wie die obigen auf Fahrenheit'sche Thermometergrade. Nun sind wir in Deutschland gewohnt, die Temperaturen in Réaumur'schen oder in Graden Celsius anzugeben, und gewöhnlich sind auch die Alkoholometer mit solchen Thermometern versehen. Wir geben daher diese Tafeln reducirt auf die Temperaturen nach Réaumur und Celsius, und geben sie ansehnlich erweitert und zum Gebrauche bequemer. Aehnliche noch mehr erweiterte Tafeln hat man von Gay-Lussac [1]).

Der Gebrauch der Tafeln IV und V (S. 519 bis 522) ist ganz einfach. Will man die Stärke eines Weingeistes mit Hülfe eines Alkoholometers messen, so taucht man dieses in den Weingeist, liest den Stand des Alkoholometers und die Temperatur des Weingeistes ab. Findet man z. B. 75 Proc. und 25° C., so sucht man in der Tafel IV in der vordersten Spalte 75 und geht herüber bis in die mit 25° C. bezeichnete Spalte und findet dort die Stärke des Weingeistes = 72,0 Proc., und diese Zahl sagt, dass in 100 Maass dieses Weingeistes bei $15^5/_9$° C. 72 Maass absoluter Alkohol sind.

Will man dagegen für denselben Weingeist den wahren Alkoholgehalt, so giebt die Tafel V in gleicher Weise, diesen gleich 71,4 und das sagt, dass in 100 Maass dieses Weingeistes gemessen bei 25° C. 71,4 Maass Alkohol sind, diese bei der Normaltemperatur 60° F. = $15^5/_9$° C. oder $12^4/_9$° R. gemessen.

[1]) Instruction pour l'usage de l'alcoomètre centesimal. Paris 1824.

IV. Alkoholgehalt, den ein Weingeist bei 60° F. haben würde, aus den Anzeigen eines bei anderen Temperaturen in denselben eingetauchten gläsernen Alkoholometers zu finden.

Angabe des Alkoholometers.	Stärke des Weingeistes, wenn das Alkoholometer bei untenstehenden Temperaturen gebraucht wurde.											
	0° 0°	2° 2,5°	4° 5	6° 7,5	8° 10	10° 12,5	12° 15	14° 17,5	16° 20	18° 22,5	20° 25	22° 27,5	24° R. 30° C.
0	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,2	0	—	—	—	—	—	—
5	5,4	5,5	5,5	5,5	5,4	5,2	5,0	4,7	4,4	4,1	3,7	3,2	2,5
10	11,2	11,1	11,0	10,9	10,7	10,4	10,1	9,7	9,2	8,8	8,3	7,8	7,3
11	12,5	12,4	12,2	12,0	11,7	11,4	11,1	10,7	10,2	9,7	9,2	8,7	8,2
12	13,8	13,7	13,4	13,1	12,8	12,5	12,1	11,7	11,2	10,6	10,1	9,6	9,1
13	15,0	14,9	14,6	14,2	13,8	13,5	13,1	12,7	12,0	11,5	11,0	10,4	9,9
14	16,4	15,2	15,8	15,3	14,9	14,5	14,1	13,7	13,0	12,4	11,9	19,3	10,8
15	17,8	17,4	17,0	16,5	16,0	15,6	15,1	14,6	14,0	13,4	12,8	12,2	11,6
16	19,1	18,7	18,2	17,6	17,1	16,6	16,1	15,6	15,0	14,3	13,7	13,0	12,4
17	20,4	19,9	19,4	18,8	18,3	17,7	17,1	16,6	15,9	15,3	14,6	13,9	13,3
18	21,8	21,2	20,6	20,0	19,4	18,8	18,1	17,6	16,9	16,2	15,4	14,7	14,1
19	23,2	22,5	21,8	21,1	20,6	19,9	19,1	18,6	17,8	17,1	16,3	15,6	14,9
20	24,7	23,9	23,1	22,3	21,7	20,9	20,2	19,5	18,8	18,0	17,2	16,5	15,7
21	26,1	25,2	24,4	23,6	22,3	21,9	21,2	20,5	19,7	18,9	18,1	17,3	16,5
22	27,4	26,4	25,6	24,7	23,9	23,0	22,2	21,5	20,7	19,8	18,9	18,1	17,3
23	28,7	27,6	26,7	25,8	25,0	24,0	23,2	52,5	21,6	20,7	19,8	18,9	18,1
24	30,0	28,9	27,8	26,9	26,1	25,0	24,2	23,5	22,5	21,6	20,8	19,8	18,9
25	31,2	30,1	28,9	28,0	27,1	26,1	25,2	24,4	23,5	22,5	21,6	20,7	19,8
26	32,2	31,2	30,1	29,1	28,2	27,2	26,2	25,4	24,4	23,4	22,5	21,6	20,7
27	33,3	32,2	31,2	30,3	29,2	28,2	27,2	26,3	25,4	24,4	23,4	22,5	21,6
28	34,4	33,3	32,3	31,3	30,3	29,2	28,2	27,3	26,3	25,4	24,4	23,4	22,5
29	35,4	34,4	33,3	32,3	31,3	30,3	29,2	28,2	27,3	26,3	25,3	24,3	23,4
30	36,5	35,4	34,3	33,3	32,3	31,3	30,2	29,2	29,3	27,3	26,3	25,3	24,3
31	37,5	36,4	35,3	34,3	33,3	32,3	31,2	20,2	29,2	28,2	27,2	26,2	25,3
32	38,5	37,4	36,3	35,3	34,3	33,3	32,2	31,2	30,2	29,2	28,2	27,2	26,2
33	39,5	38,4	37,3	36,3	35,3	34,3	33,2	32,2	31.2	30,2	29,2	28,2	27,2
34	40,5	39,4	38,3	37,3	36,3	35,3	34,2	33,2	32,2	31,2	30,2	29,2	28,1
35	41,4	40,4	39,3	38,3	37,3	36,2	35,2	34,2	33,2	32,2	31,2	30,2	29,1
36	42,4	41,3	40,3	39,2	38,2	37,2	36,2	35,2	34,2	33,2	32,2	31,2	30,1
37	43,3	42,3	41,2	40,2	39,2	38,2	37,2	36,2	35,2	34,2	33,2	32,2	31,1
38	44,2	43,2	42,2	41,1	40,2	39,2	38,2	37,2	36,2	35,2	34,2	33,2	32,1
39	45,1	44,1	43,1	42,1	41,1	40,2	39,2	38,2	37,2	36,2	35,2	34,2	33,1
40	46,1	45,1	44,1	43,1	42,1	41,2	40,2	39,2	38,2	37,2	36,2	35,2	34,2
41	47,0	46,1	45,1	44,1	43,1	42,2	41,2	40,2	39,2	38,2	37,2	36,2	35,2
42	47,9	47,0	46,1	45,1	44,1	43,2	42,2	41,2	40,2	39,2	38,2	37,2	36,2
43	48,9	48,0	47,1	46,1	45,1	44,2	43,2	42,2	41,2	40,3	39,2	38,2	37,3
44	49,8	48,9	48,0	47,1	46,1	45,2	44,2	43,2	42,2	41,3	40,3	39,3	38,4
45	50,8	50,0	49,0	48,1	47,1	46,2	45,2	44,2	43,2	42,3	41,3	40,4	39,4
46	51,7	50,9	50,0	49,0	48,1	47,2	46,2	45,2	44,2	43,3	42,4	41,4	40,5
47	52,7	51,8	50,9	50,0	49,1	48,2	47,2	46,2	45,2	44,3	43,4	42,4	41,5
48	53,7	52,8	51,9	51,0	50,1	49,1	48,2	47,3	46,3	45,4	44,4	43,4	42,5
49	54,6	53,8	52,9	52,0	51,0	50,1	49,2	48,3	47,3	46,4	45,4	44,5	43,5
50	55,6	54,7	53,9	53,0	52,0	51,1	50,2	49,3	48,4	47,4	46,5	45,5	44,6
51	56,5	55,7	54,8	54,0	53,0	52,1	51,2	50,3	49,4	48,5	47,5	46,5	45,6
52	57,5	56,6	55,8	54,9	54,0	53,1	52,2	51,3	50,4	49,5	48,5	47,5	46,6
53	58,4	57,6	56,7	55,9	55,0	54,1	53,2	52,3	51,4	50,5	49,6	48,6	47,6
54	59,4	58,6	57,7	56,9	56,0	55,1	54,2	53,3	52,4	51,5	50,6	49,6	48,6

Fortsetzung der Tafel IV.

Angabe des Alkoholometers.	Stärke des Weingeistes, wenn das Alkoholometer bei untenstehenden Temperaturen gebraucht wurde.												
	0° 0°	2° 2,5	4° 5	6° 7,5	8° 10	10° 12,5	12° 15	14° 17,5	16° 20	18° 22,5	20° 25	22° 27,5	24° R. 30° C.
55	60,4	59,5	58,7	57,8	56,9	56,1	55,2	54,4	53,5	52,6	51,6	50,7	49,7
56	61,4	60,5	59,6	58,8	57,9	57,1	56,2	55,4	54,5	53,6	52,6	51,7	50,7
57	62,3	61,5	60,6	59,8	58,9	58,1	57,2	56,4	55,5	54,6	53,6	52,7	51,8
58	63,3	62,5	61,6	60,8	59,9	59,1	58,2	57,4	56,5	55,6	54,7	53,8	52,8
59	64,2	63,4	62,6	61,7	60,9	60,1	59,2	58,4	57,5	56,6	55,7	54,8	53,8
60	65,2	64,4	63,6	62,7	61,9	61,1	60,2	59,4	58,5	57,6	56,7	55,8	54,9
61	66,2	65,4	64,6	63,7	62,9	62,1	61,2	60,4	59,5	58,6	57,7	56,8	55,9
62	67,1	66,4	65,6	64,7	63,9	63,1	62,2	61,4	60,5	59,6	58,7	57,8	56,9
63	68,1	67,3	66,5	65,7	64,9	64,1	63,2	62,4	61,5	60,6	59,7	58,8	57,9
64	69,0	68,3	67,5	66,7	65,9	65,1	64,2	63,4	62,6	61,7	60,8	59,9	58,9
65	70,0	69,3	68,5	67,7	66,9	66,1	65,2	64,4	63,5	62,7	61,8	60,9	59,9
66	71,0	70,2	69,4	68,6	67,8	67,0	66,2	65,4	64,5	63,7	62,8	61,9	61,0
67	72,0	71,2	70,4	69,6	68,8	68,0	67,2	66,4	65,6	64,7	63,8	62,9	62,0
68	72,9	72,2	71,4	70,6	69,8	69,0	68,2	67,4	66,6	65,8	64,9	64,0	63,1
69	73,9	73,2	72,4	71,6	70,8	70,0	69,2	68,4	67,6	66,8	65,9	65,1	64,1
70	74,8	74,1	73,4	72,6	71,8	71,0	70,2	69,4	68,6	67,8	66,9	66,1	65,2
71	75,8	75,1	74,4	73,6	72,8	72,0	71,2	70,4	69,7	68,8	67,9	67,1	66,2
72	76,8	76,1	75,3	74,6	73,8	73,0	72,2	71,4	70,7	69,8	69,0	68,1	67,2
73	77,8	77,0	76,3	75,5	74,8	74,0	73,2	72,4	71,7	70,8	70,0	69,2	68,3
74	78,7	78,0	77,2	76,5	75,7	75,0	74,2	73,4	72,7	71,8	71,0	70,2	69,3
75	79,7	79,0	78,2	77,4	76,7	75,9	75,2	74,4	73,7	72,8	72,0	71,2	70,3
76	80,7	80,0	79,2	78,4	77,6	76,9	76,2	75,4	74,7	73,8	73,0	72,2	71,4
77	81,7	80,9	80,2	79,4	78,6	77,9	77,2	76,4	75,7	74,8	74,1	73,3	72,4
78	82,6	81,9	81,1	80,4	79,6	78,9	78,2	77,4	76,7	75,9	75,1	74,3	73,5
79	83,5	82,8	82,1	81,4	80,6	79,9	79,2	78,4	77,7	76,9	76,1	75,3	74,5
80	84,4	83,7	83,0	82,3	81,6	80,9	80,2	79,4	78,7	77,9	77,2	76,4	75,6
81	85,4	84,7	84,0	83,3	82,6	81,9	81,2	80,4	79,7	78,9	78,2	77,4	76,6
82	86,3	85,7	85,0	84,3	83,6	82,9	82,1	81,4	80,7	79,9	79,2	78,4	77,7
83	87,2	86,6	85,9	85,3	84,5	83,8	83,1	82,4	81,7	80,9	80,2	79,4	78,7
84	88,2	87,5	86,8	86,2	85,5	84,8	84,1	83,4	82,7	82,0	81,2	80,4	79,7
85	89,1	88,5	87,8	87,2	86,5	85,8	85,1	84,5	83,7	83,0	82,3	81,5	80,8
86	90,1	89,4	88,8	88,1	87,5	86,8	86,1	85,5	84,8	84,0	83,3	82,6	81,8
87	91,0	90,4	89,7	89,1	88,4	87,8	87,1	86,5	85,8	85,1	84,3	83,6	82,9
88	91,9	91,4	90,7	90,0	89,4	88,8	88,1	87,5	86,8	86,1	85,4	84,7	83,9
89	92,8	92,3	91,6	91,0	90,4	89,8	89,1	88,5	87,8	87,1	86,5	85,7	85,0
90	93,7	93,2	92,6	92,0	91,4	90,8	90,1	89,5	88,8	88,2	87,5	86,8	86,1
91	94,6	94,1	93,5	92,9	92,3	91,7	91,1	90,5	89,9	89,2	88,6	87,9	87,2
92	95,5	95,0	94,4	93,8	93,3	92,7	92,1	91,5	90,9	90,3	89,7	89,0	88,3
93	96,4	95,9	95,3	94,9	94,2	93,7	93,1	92,5	91,9	91,3	90,7	90,1	89,4
94	97,3	96,8	96,2	95,7	95,2	94,7	94,1	93,5	92,9	92,3	91,7	91,1	90,5
95	98,2	97,7	97,1	96,7	96,1	95,6	95,1	94,6	94,0	93,4	92,8	92,2	91,6
96	99,1	98,6	98,1	97,6	97,1	96,6	96,1	95,6	95,0	94,4	93,8	93,2	92,7
97	99,9	99,5	99,0	98,5	98,1	97,6	97,1	96,6	96,0	95,4	94,9	94,3	93,8
98	—	—	99,9	99,5	99,9	98,6	98,1	97,6	97,1	96,5	95,9	95,3	94,9
99	—	—	—	—	100	99,6	99,1	98,6	98,1	97,5	96,9	96,4	96,0
100	—	—	—	—	—	—	100,1	99,6	99,1	98,5	98,0	97,5	97,2

V. Wahrer Alkoholgehalt aus den Anzeigen eines gläsernen Alkoholometers bei verschiedenen Temperaturen zu finden.

Angabe des Alkoholometers.	Wahrer Alkoholgehalt, wenn die Temperatur ist												
	0° 0°	2° 2,5	4° 5	6° 7,5	8° 10	10° 12,5	12° 15	14° 17,5	16° 20	18° 22,5	20° 25	22° 27,5	24° R. 30° C.
0	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,2	—	—	—	—	—	—	—
5	5,4	5,5	5,5	5,5	5,4	5,2	5,0	4,7	4,4	4,1	3,7	3,2	2,5
10	11,1	11,1	11,0	10,9	10,7	10,4	10,1	9,7	9,2	8,7	8,3	7,8	7,3
11	12,4	12,4	12,2	12,0	11,7	11,4	11,1	10,7	10,2	9,7	9,2	8,7	8,2
12	13,7	13,6	13,4	13,2	12,8	12,5	12,1	11,6	11,1	10,6	10,1	9,6	9,1
13	15,0	14,9	14,7	14,3	13,9	13,5	13,1	12,6	12,1	11,6	11,0	10,4	9,9
14	16,3	16,1	15,9	15,3	14,9	14,5	14,1	13,6	13,1	12,5	11,9	11,3	10,7
15	17,7	17,4	17,1	16,4	16,0	15,5	15,1	14,5	14,0	13,4	12,8	12,2	11,5
16	19,0	18,6	18,3	17,6	17,1	16,6	16,1	15,5	15,0	14,4	13,7	13,1	12,4
17	20,4	19,9	19,4	18,8	18,2	17,7	17,1	16,5	16,0	15,3	14,6	13,9	13,2
18	21,9	21,3	20,6	20,0	19,4	18,8	18,1	17,5	16,9	16,2	15,5	14,7	14,0
19	23,4	22,6	21,9	21,2	20,6	19,9	19,2	18,5	17,8	17,1	16,4	15,6	14,8
20	24,9	24,0	23,1	22,4	21,7	21,0	20,2	19,5	18,8	18,0	17,2	16,4	15,6
21	26,2	25,3	24,4	23,6	22,8	22,0	21,2	20,5	19,7	18,9	18,1	17,3	16,5
22	27,5	26,5	25,6	24,8	24,0	23,1	22,2	21,5	20,6	19,7	18,9	18,1	17,3
23	28,8	27,8	26,8	25,9	25,0	24,1	23,2	22,4	21,5	20,6	19,7	19,0	18,2
24	30,1	29,0	28,0	27,0	26,1	25,1	34,2	23,4	22,5	21,6	20,7	19,8	19,0
25	31,3	30,2	29,2	28,2	27,2	26,2	25,2	24,3	23,4	22,5	21,6	20,7	19,8
26	32,5	31,3	30,3	29,3	28,2	27,2	26,2	25,3	24,4	23,5	22,5	21,6	20,7
27	33,6	32,4	31,4	30,4	29,3	28,2	27,2	26,3	25,3	24,4	23,4	22,5	21,6
28	34,8	33,6	32,5	31,4	30,4	29,3	28,2	27,2	26,2	25,3	24,3	23,4	22,4
29	35,9	34,7	33,5	32,4	31,4	30,3	29,2	28,2	27,2	26,2	25,2	24,3	23,3
30	37,0	35,7	34,6	33,4	32,4	31,3	30,2	29,2	28,2	27,2	26,2	25,2	24,2
31	38,0	36,7	35,6	34,5	33,4	32,3	31,2	30,2	29,2	28,2	27,2	26,1	25,1
32	39,0	37,7	36,6	35,5	34,4	33,3	32,2	31,2	30,1	29,1	28,1	27,1	26,0
33	40,0	38,7	37,6	36,5	35,4	34,3	33,2	32,2	31,1	30,1	29,1	28,0	27,0
34	41,0	39,7	38,6	37,5	36,4	35,3	34,2	33,1	32,1	31,1	30,0	29,0	27,9
35	42,0	40,7	39,6	38,5	37,4	36,2	35,2	34,1	33,1	32,1	31,0	30,0	28,9
36	42,9	41,7	40,6	39,5	38,4	37,3	36,2	35,1	34,1	33,1	32,0	31,0	29,9
37	43,8	42,6	41,5	40,4	39,3	38,3	37,2	36,1	35,0	34,0	33,0	32,0	30,9
38	44,7	43,6	42,5	41,4	40,3	39,2	38,2	37,1	36,0	35,0	34,0	33,0	31,9
39	45,6	44,5	43,5	42,4	41,3	40,2	39,2	38,1	37,0	36,0	35,0	34,0	32,9
40	46,6	45,5	44,5	43,4	42,3	41,2	40,2	39,1	38,0	37,0	36,0	35,0	33,9
41	47,6	46,5	45,5	44,4	43,3	42,2	41,2	40,2	39,0	38,0	37,0	36,0	34,9
42	48,6	47,5	46,5	45,4	44,3	43,2	42,2	41,2	40,1	39,0	38,0	37,0	36,0
43	49,5	48,5	47,4	46,4	45,3	44,2	43,2	42,2	41,1	40,1	39,0	38,0	37,0
44	50,5	49,5	48,4	47,4	46,3	45,2	44,2	43,2	42,1	41,1	40,1	39,0	38,0
45	51,5	50,4	49,4	48,3	47,3	46,2	45,2	44,2	43,1	42,1	41,1	40,0	39,0
46	52,4	51,4	50,4	49,3	48,3	47,2	46,2	45,2	44,1	43,1	42,1	41,0	40,0
47	53,4	52,4	51,4	50,3	49,3	48,2	47,2	46,2	45,1	44,1	43,1	42,0	41,0
48	54,3	53,3	52,3	61,3	50,3	49,2	48,2	47,2	46,1	45,1	44,1	43,0	42,0
49	55,3	54,3	53,3	52,3	51,3	50,2	49,2	48,2	47,2	46,1	45,1	44,0	43,0
50	56,3	55,3	54,3	53,3	52,3	51,2	50,2	49,2	48,2	47,1	46,1	45,0	44,0
51	57,3	56,3	55,3	54,3	53,3	51,2	51,2	50,2	49,2	48,1	47,1	46,1	45,0
52	58,3	57,3	56,3	55,3	54,2	53,2	52,2	51,2	50,2	49,1	48,1	47,1	46,1
53	59,3	58,2	57,2	56,2	55,2	54,2	53,2	52,2	51,2	50,2	49,1	48,1	47,1
54	40,3	59,2	58,2	57,2	56,2	55,2	54,2	53,2	52,2	51,2	50,2	49,1	48,1

Fortsetzung der Tafel V.

Angabe des Alkoholometers.	Wahrer Alkoholgehalt, wenn die Temperatur ist:												
	0° 0°	2° 2,5	4° 5	6° 7,5	8° 10	10° 12,5	12° 15	14° 17,5	16° 20	18° 22,5	20° 25	22° 27,5	24° R. 30° C.
55	61,2	60,2	59,2	58,2	57,2	56,2	55,2	54,2	53,2	52,2	51,2	50,2	49,2
56	62,2	61,2	60,2	59,2	58,2	57,2	56,2	55,2	54,2	53,2	52,2	51,2	50,2
57	63,2	62,2	61,2	60,2	59,2	58,2	57,2	56,2	55,2	54,2	53,2	52,2	51,3
58	64,2	63,2	62,2	61,2	60,2	59,2	58,2	57,2	56,2	55,2	54,2	53,3	52,3
59	65,2	64,2	63,2	62,2	61,2	60,2	59,2	58,2	57,2	56,2	55,3	54,3	53,3
60	66,2	65,2	64,2	63,2	62,2	61,2	60,2	59,2	58,2	57,2	56,3	55,3	54,3
61	67,1	66,2	65,2	64,2	63,2	62,2	61,2	60,2	59,2	58,2	57,3	56,3	55,3
62	68,1	67,1	66,2	65,2	64,2	63,2	62,2	61,2	60,2	59,3	58,3	57,3	56,3
63	69,1	68,1	67,1	66,2	65,2	64,2	63,2	62,2	61,2	60,3	59,3	58,3	57,3
64	70,1	69,1	68,1	67,1	66,2	65,2	64,2	63,2	62,3	61,3	60,3	59,3	58,3
65	71,1	70,1	69,1	68,1	67,2	66,2	65,2	64,2	63,3	62,3	61,3	60,3	59,3
66	72,1	71,1	70,1	69,1	68,1	67,2	66,2	65,3	64,3	63,3	62,3	61,3	60,3
67	73,1	72,1	71,1	70,1	69,1	68,2	67,2	66,3	65,3	64,3	63,3	62,3	61,4
68	74,0	73,1	72,1	71,1	70,1	69,1	68,2	67,3	66,3	65,3	64,3	63,4	62,4
69	75,0	74,0	73,1	72,1	71,1	70,1	69,2	68,3	67,3	66,3	65,4	64,4	63,4
70	76,0	75,0	74,1	73,1	72,1	71,1	70,2	69,3	68,3	67,3	66,4	65,4	64,4
71	77,0	76,0	75,1	74,1	73,1	72,1	71,2	70,3	69,3	68,3	67,4	66,4	65,4
72	78,0	77,0	76,1	75,1	74,1	73,1	72,2	71,3	70,3	69,3	68,4	67,4	66,4
73	78,9	78,0	77,1	76,1	75,1	74,1	73,2	72,3	71,3	70,3	69,4	68,4	67,4
74	79,9	78,9	78,0	77,1	76,1	75,1	74,2	73,3	72,3	71,3	70,4	69,4	68,4
75	80,9	79,9	79,0	78,1	77,1	76,1	75,2	74,3	73,3	72,3	71,4	70,4	69,4
76	81,9	80,9	80,0	79,0	78,1	77,1	76,2	75,3	74,3	73,3	72,4	71,4	70,4
77	82,8	81,9	81,0	80,0	79,1	78,1	77,2	76,3	75,3	74,3	73,4	72,4	71,4
78	83,8	82,9	82,0	81,0	80,0	79,1	78,2	77,3	76,3	75,4	74,4	73,4	72,5
79	84,8	83,9	82,9	82,0	81,0	80,1	79,2	78,3	77,3	76,4	75,4	74,4	73,5
80	85,7	84,9	83,9	83,0	82,0	81,1	80,2	79,3	78,3	77,4	76,4	75,5	74,5
81	86,7	85,8	84,9	84,0	83,0	82,1	81,2	80,3	79,3	78,4	77,4	76,5	75,5
82	87,7	86,8	85,8	85,0	84,0	83,1	82,2	81,3	80,3	79,4	78,5	77,5	76,5
83	88,6	87,7	86,8	86,0	85,0	84,1	83,2	82,3	81,3	80,4	79,5	78,5	77,6
84	89,6	88,7	87,8	87,0	86,0	85,1	84,2	83,3	82,4	81,4	80,5	79,5	78,6
85	90,5	89,6	88,8	87,9	87,0	86,1	85,2	84,3	83,4	82,4	81,5	80,6	79,6
86	91,4	90,5	89,7	88,9	88,0	87,0	86,2	85,3	84,4	83,5	82,5	81,6	80,6
87	92,3	91,4	90,7	89,8	88,9	88,0	87,2	86,3	85,4	84,5	83,5	82,6	81,6
88	93,2	92,3	91,7	90,8	89,9	89,0	88,2	87,3	86,4	85,5	84,6	83,6	82,7
89	94,1	93,2	92,6	91,7	90,9	90,0	89,2	88,3	87,4	86,5	85,6	84,7	83,7
90	95,0	94,1	93,5	92,7	91,9	91,0	90,2	89,3	88,4	87,5	86,8	85,7	84,8
91	95,9	95,0	94,4	93,6	92,8	92,0	91,2	90,3	89,4	88,5	87,6	86,7	85,9
92	96,8	95,9	95,3	94,5	93,7	92,9	92,2	91,3	90,4	89,6	88,7	87,8	87,0
93	97,7	96,8	96,2	95,5	94,7	93,9	93,2	92,3	91,4	90,6	89,7	88,9	88,0
94	98,6	97,7	97,1	96,4	95,6	94,8	94,2	93,3	92,5	91,6	90,8	90,0	99,1
95	99,5	98,6	98,0	97,4	96,5	95,8	95,2	94,3	93,5	92,7	91,9	91,1	90,2
96	100,4	99,5	98,9	98,3	97,5	96,8	96,2	95,4	94,6	93,8	93,0	92,3	91,3
97	—	100,4	99,8	99,2	98,5	97,8	97,2	96,4	95,7	95,0	94,2	93,4	92,4
98	—	—	—	100,2	99,5	98,8	98,2	97,5	96,8	96,1	95,3	95,5	93,5
99	—	—	—	—	—	99,8	99,2	98,5	97,9	97,2	96,5	95,7	94,6
100	—	—	—	—	—	100,8	100,2	99,6	99,0	98,3	97,6	96,9	95,7

Zur Eintheilung der Alkoholometer hat **Tralles** eine Tafel berechnet, welche wir hier geben, theils zur Anfertigung einer Scale, theils zur Prüfung einer vorhandenen.

VI. Alkoholometer-Scale für Volumprocente, bei 60° F.

Alkoholgehalt. Volume.	Länge des einsinkenden Theils vom Halse.	Grösse der Abtheilungen.	Alkoholgehalt. Volume.	Länge des einsinkenden Theils vom Halse.	Grösse der Abtheilungen.	Alkoholgehalt. Volume.	Länge des einsinkenden Theils vom Halse.	Grösse der Abtheilungen.
0	9		34	420	13	68	1184	30
1	24	15	35	434	14	69	1215	31
2	39	15	36	449	15	70	1246	31
3	54	15	37	465	16	71	1278	32
4	68	14	38	481	16	72	1310	32
5	82	14	39	498	17	73	1342	32
6	95	13	40	515	17	74	1375	33
7	108	13	41	533	18	75	1409	34
8	121	13	42	551	18	76	1443	34
9	133	12	43	569	18	77	1478	35
10	145	12	44	588	19	78	1514	36
11	157	12	45	608	20	79	1550	36
12	169	12	46	628	20	80	1587	37
13	180	11	47	648	20	81	1624	37
14	191	11	48	669	21	82	1662	38
15	202	11	49	690	21	83	1701	39
16	213	11	50	712	22	84	1740	39
17	224	11	51	735	23	85	1781	41
18	235	11	52	758	23	86	1823	42
19	245	10	53	782	24	87	1866	43
20	256	10	54	806	24	88	1910	44
21	266	10	55	830	24	89	1955	45
22	277	11	56	854	24	90	2002	47
23	288	11	57	879	25	91	2050	48
24	299	11	58	905	26	92	2099	49
25	310	11	59	931	26	93	2150	51
26	321	11	60	957	26	94	2203	53
27	332	11	61	984	27	95	2259	56
28	344	12	62	1011	27	96	2318	59
29	355	11	63	1039	28	97	2380	62
30	367	12	64	1067	28	98	2447	67
31	380	13	65	1096	29	99	2519	72
32	393	13	66	1125	29	100	2597	78
33	407	14	67	1154	29			

Die Construction dieser Tafel beruht auf Folgendem. Denkt man sich den cylindrischen oder prismatischen Hals des Instruments in beliebige aber unter sich gleiche Theile getheilt, nennt man v das Volum des Stückes des Halses, das zwischen zwei aufeinanderfolgenden Theilstrichen liegt, nennt man V das Volum der durch das Alkoholometer beim Schwimmen verdrängten Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1, und nennt man P das Gewicht des Alkoholometers, so hat man zunächst

$$P = V \,.\, 1.$$

Bezeichnet man den Theilstrich, bis zu welchem das Alkoholometer in dieser Flüssigkeit einsinkt, mit 0, und zählt die Theile von hieran aufwärts; sinkt dann das Instrument in einem Weingeiste vom specifischen Gewichte s bis zum Theilstriche n ein, so hat man

$$P = (V + nv)s.$$

Aus beiden Gleichungen erhält man

$$V = (V + nv)\, s \text{ oder } n = \frac{V}{v}\left(\frac{1}{s} - 1\right) = \frac{V}{v} \cdot \frac{1 - s}{s}.$$

Nun hat Tralles das willkürliche v so bestimmt, dass

$$n = 10000 \cdot \frac{1 - s}{s}$$

wird. Für 60° F. ist nun das specifische Gewicht des Wassers gegen solches von der grössten Dichte (Tafel II) gleich 0,9991; man erhält daher für den Theilstrich, bis zu welchem das Alkoholometer in reinem Wasser einsinkt

$$n = 10000 \frac{1 - 0{,}9991}{0{,}9991} = 9.$$

Für einen Weingeist von z. B. 80 Proc. ist wieder für 60° F. das specif. Gewicht 0,8631; die Zahl des Theilstrichs, bis zu dem das Instrument in diesem Weingeiste einsinkt, wird daher

$$n = 10000 \cdot \frac{1 - 0{,}8631}{0{,}8631} = 1587,$$

und diese Zahl findet man in der Tafel neben dem Alkoholgehalt 80 Proc. angegeben.

Will man jetzt ein Alkoholometer mit Hülfe dieser Tafel eintheilen, so taucht man dasselbe zuerst bei 60° F. in reines Wasser, und bezeichnet den Punkt, bis zu dem es hier einsinkt, mit 9. Dann nimmt man einen Weingeist, dessen Stärke man kennt oder dessen Stärke man mit Hülfe des specifischen Gewichtes bestimmt (es sei dies ein Weingeist von 90 Proc.), und bemerkt sich den Punkt, bis zu dem das Alkoholometer in diesem Weingeiste bei 60° F. einsinkt. Diesen Punkt bezeichnet man mit der in der Tafel VI neben 90 Proc. stehenden Zahl, hier 2002. Nun theilt man den Abstand der beiden bemerkten Einsenkungspunkte in 2002 — 9 = 1993 gleiche Theile, welche man von dem unteren von 9 an fortzählt, so dass auf den oberen wieder 2002 kommt. Solche Theile trägt man nach oben fort, bis man bei dieser Zählung auf 2597 kommt, welcher Punkt dem absoluten Alkohol entspricht. Dann setzt man auf die Scale zu den in der Tafel VI vorkommenden Zahlen, welche dort als Länge des einsinkenden Theils vom Halse bezeichnet sind, die nebenstehenden Volumprocente, also z. B. zu dem Punkt, welcher bei der angegebenen Zählung mit 569 bezeichnet wird, 43 Procente.

Will man ein fertiges Alkoholometer auf seine Richtigkeit prüfen, so bestimmt man am besten für eine Reihe von Weingeisten, deren Stärken ungefähr gleich vertheilt zwischen 0 und 100 Proc. liegen, die specifischen Gewichte und dann mit den Tafeln I bis III die Volumprocente; bringt die Temperaturen aller auf 60° F., und sieht, ob das Alkoholometer die gefundenen Stärken richtig angiebt. Für die zwischenliegenden Punkte giebt dann die Tafel VI die Abstände, welche die Theilstriche unter sich haben sollen. Auch kann man nach der in dem Artikel „Aräometrie" beschriebenen Methode das specifische Gewicht bestimmen, welches dem Einsinken des Alkoholometers bis zu einem bestimmten Theilstriche entspricht, und dann aus den Tafeln I bis III sehen, wie weit die Angaben des Alkoholometers damit übereinstimmen.

Eine ähnliche Tafel wie VI folgt hier für die Eintheilung nach Gewichtsprocenten. Ihr Gebrauch ist nach dem Obigen verständlich.

VII. Alkoholometer-Scale für Gewichtsprocente bei 60° F. = $12^4/_9$° R. = $15^5/_9$° C.

Alkoholgehalt. Gewichtsprocente.	Länge des einsinkenden Theils vom Halse.	Grösse der Abtheilungen.	Alkoholgehalt. Gewichtsprocente.	Länge des einsinkenden Theils vom Halse.	Grösse der Abtheilungen.	Alkoholgehalt. Gewichtsprocente.	Länge des einsinkenden Theils vom Halse.	Grösse der Abtheilungen.
0	9	—	35	547	20	70	1473	31
1	28	19	36	568	21	71	1505	32
2	46	18	37	589	21	72	1536	31
3	64	18	38	610	21	73	1568	32
4	82	18	39	633	22	74	1600	32
5	98	16	40	655	22	75	1632	32
6	114	16	41	677	22	76	1664	32
7	130	16	42	700	23	77	1697	33
8	145	15	43	724	24	78	1730	33
9	159	14	44	748	24	79	1763	33
10	173	14	45	772	24	80	1796	33
11	187	14	46	797	25	81	1830	34
12	201	14	47	822	25	82	1865	35
13	214	13	48	847	25	83	1901	36
14	227	13	49	873	26	84	1938	37
15	240	13	50	899	26	85	1975	37
16	252	12	51	925	26	86	2012	37
17	264	12	52	951	26	87	2050	38
18	277	13	53	978	27	88	2088	38
19	291	14	54	1005	27	89	2126	38
20	304	13	55	1033	28	90	2165	39
21	317	13	56	1061	28	91	2204	39
22	330	13	57	1089	28	92	2254	40
23	343	13	58	1117	28	93	2286	42
24	357	14	59	1145	28	94	2329	43
25	371	14	60	1173	28	95	2372	43
26	386	15	61	1202	29	96	2415	43
27	402	16	62	1231	29	97	2458	43
28	419	17	63	1261	30	98	2503	45
29	435	16	64	1290	29	99	2549	46
30	452	17	65	1320	30	100	2597	48
31	469	17	66	1350	30	—	—	—
32	487	18	67	1380	30			
33	507	20	68	1411	31			
34	527	20	69	1442	31			

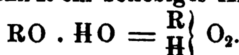
Neben diesen Alkoholometern und den gewöhnlichen Aräometern hat man noch eine Reihe englischer Alkoholometer oder Hydrometer, wie sie von ihren Urhebern genannt wurden, von Clarke, Jones, Dicas, Quin, Atkins, Speer und Sikes. Das letzte, das gegenwärtig in England bei Erhebung der Branntweinsteuer gebraucht wird, hat einen vierseitigen Stiel, auf welchem eine in 11 gleiche Theile getheilte Scale angebracht ist, und ist mit 9 Zulagegewichten versehen, 8 ringförmigen, die einzeln auf den unteren in die Flüssigkeit getauchten Stiel des Instrumentes geschoben werden, und einem parallelepipedischen, das oben auf den Hals gesteckt wird. Die ringförmigen Gewichte sind der Reihe nach mit den Zahlen 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70,

80 bezeichnet. Aus der Summe der Zahlen der angesteckten Gewichte und der von der Scale gegebenen Zahl findet man mit Hülfe einer dem Instrumente beigegebenen Tafel den Gehalt des Weingeistes an Probespiritus, welcher bei 51° F. $^{12}/_{13}$mal so viel wiegen soll, als ein gleiches Volum Wasser, oder das specif. Gewicht 0,923077 haben soll, wie durch eine Parlamentsacte vom 22. Juli 1816, die sogenannte Hydrometeracte, festgesetzt wurde.

Alle diese englischen Hydrometer sind mit den Zulagegewichten von Metallblech gefertigt.

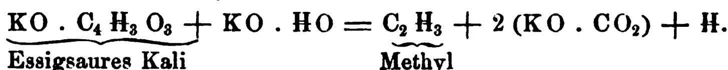
Zu bemerken ist hier noch, dass wenn man in England sagt, ein Weingeist sei z. B. 30 Proc. über Probe, so heisst dies: es würden 100 Maass von ihm bei Verdünnung mit Wasser 130 Maass Probespiritus geben, und wenn man sagt, der Weingeist sei 30 Proc. unter Probe, so meint man: 100 Maass enthalten 100 — 30 oder 70 Maass Probespiritus. *Hz.*

Alkoholradicale. Die ächten Alkohole enthalten als Radicale Kohlenwasserstoffe in Verbindung mit 2 Aeq. Sauerstoff und 1 Aeq. Wasserstoff, und man kann sie daher entweder als Oxydhydrate der Radicale, oder als dem Typus Wasser (H_2O_2) entsprechende Verbindungen betrachten, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Alkoholradical vertreten ist. Wenn R ein beliebiges Alkoholradical bedeutet, so hat man:



$$RO \cdot HO = \left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\} O_2.$$

Ausgehend von den Alkoholen, lässt sich eine grosse Zahl anderer Verbindungen derselben Radicale darstellen, indem man entweder den Wasserstoff, oder den Sauerstoff, oder beide zugleich durch andere Stoffe vertritt. Man kennt jetzt auch eine Anzahl der Alkoholradicale im freien Zustande. Frankland stellte zuerst das Aethyl, C_4H_5, durch Behandlung von Jodäthyl mit Zink in zugeschmolzenen Röhren bei 150° C. dar; später erhielten Kolbe und Frankland das Methyl, C_2H_3, durch die Elektrolyse der Essigsäure in alkoholischer Lösung, wobei nebenbei Kohlensäure und freier Wasserstoff entstand:



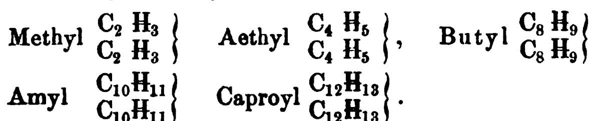
$$\underbrace{KO \cdot C_4H_3O_3}_{\text{Essigsaures Kali}} + KO \cdot HO = \underbrace{C_2H_3}_{\text{Methyl}} + 2(KO \cdot CO_2) + H.$$

Seitdem wurden beide Verfahrungsweisen bei den Verbindungen anderer Alkoholradicale wiederholt, wodurch folgende Radicale für sich dargestellt wurden, deren Zahl sich leicht vermehren lässt:

Methyl	C_2H_3,
Aethyl	C_4H_5,
Butyl	C_8H_9,
Amyl	$C_{10}H_{11}$,
Caproyl	$C_{12}H_{13}$.

Die beiden ersten Glieder dieser Reihe sind bei gewöhnlicher Temperatur Gase, welche durch Druck oder Kälte zu Flüssigkeiten verdichtet werden; die kohlenstoffreicheren Radicale sind flüchtige, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten. Sie oxydiren sich nicht an der Luft, vereinigen sich nicht mit Schwefel, Jod oder anderen Elementen; bei der Behandlung mit Chlorgas substituirt dasselbe Wasserstoff, ohne ein Chlorid zu bilden. Man verdoppelt jetzt gewöhnlich die Formeln dieser Radicale

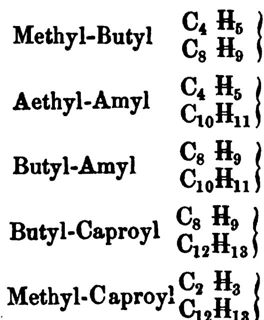
(wie es Gerhardt zuerst vorgeschlagen) und betrachtet sie als Verbindungen zweier gleichartigen Moleküle:



Methyl $\left.\begin{matrix} C_2\,H_3 \\ C_2\,H_3 \end{matrix}\right\}$ Aethyl $\left.\begin{matrix} C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \end{matrix}\right\}$, Butyl $\left.\begin{matrix} C_8\,H_9 \\ C_8\,H_9 \end{matrix}\right\}$

Amyl $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\}$ Caproyl $\left.\begin{matrix} C_{12}H_{13} \\ C_{12}H_{13} \end{matrix}\right\}$.

Als Gründe für diese Verdoppelung der Formeln hat Gerhardt anfangs hauptsächlich die Regel angeführt, dass die organischen Verbindungen eine gerade Anzahl von Wasserstoffäquivalenten enthalten, sowie dass dadurch dieselben im Dampfzustand 4 Vol. liefern, während sie bei den einfachen Formeln nur 2 Vol. Dampf bilden. Hofmann zeigte später, dass auch die Siedepunktsdifferenzen der Radicale für diese Verdoppelung sprechen, indem dieselbe für Amyl (155°) und Caproyl (202°) 47° C. beträgt, wonach man vielmehr eine Differenz von $C_4\,H_4$ als von $C_2\,H_2$ in der Zusammensetzung beider voraussetzen darf. Die entschiedensten Beweise dafür hat aber Wurtz neuerdings geliefert, indem er gemischte Radicale darstellte, Flüssigkeiten, welche gleichzeitig zwei verschiedene Alkoholradicale enthalten, wie:



Methyl-Butyl $\left.\begin{matrix} C_4\,H_5 \\ C_8\,H_9 \end{matrix}\right\}$

Aethyl-Amyl $\left.\begin{matrix} C_4\,H_5 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\}$

Butyl-Amyl $\left.\begin{matrix} C_8\,H_9 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\}$

Butyl-Caproyl $\left.\begin{matrix} C_8\,H_9 \\ C_{12}H_{13} \end{matrix}\right\}$

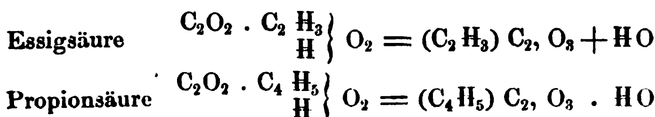
Methyl-Caproyl $\left.\begin{matrix} C_2\,H_3 \\ C_{12}H_{13} \end{matrix}\right\}$

Wurtz erhielt diese Radicale, indem er eine Gemenge der Jodverbindungen zweier Radicale (z. B. Jodäthyl und Jodbutyl) mit Kalium behandelte, wobei die gleichzeitig freiwerdenden verschiedenen Radicale sich, wie es scheint, leichter vereinigen als die gleichartigen.

Obgleich die Alkoholradicale im freien Zustande sich nicht mit anderen Stoffen verbinden lassen, so gelingt es doch leicht, von irgend einer Verbindung derselben ausgehend, andere Verbindungen derselben Radicale darzustellen.

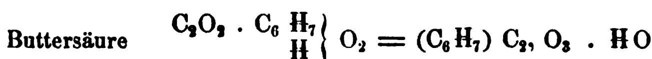
In Betreff der Verbindungen dieser Radicale verweisen wir auf den Artikel Aethyl (Verbindungen), worin eine Uebersicht derselben gegeben ist; alle anderen Alkoholradicale sind im Stande, entsprechende Verbindungen wie das Aethyl zu liefern.

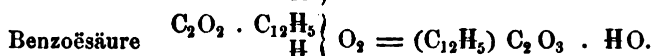
In gepaarter Verbindung lassen sich die Alkoholradicale in den Radicalen vieler organischen Säuren annehmen, entweder mit Kohlenstoff oder mit Kohlenoxyd vereinigt; z. B.:



Essigsäure $C_2O_2\,.\,C_2\left.\begin{matrix} H_3 \\ H \end{matrix}\right\}O_2 = (C_2\,H_3)\,C_2,\,O_3 + HO$

Propionsäure $C_2O_2\,.\,C_4\left.\begin{matrix} H_5 \\ H \end{matrix}\right\}O_2 = (C_4\,H_5)\,C_2,\,O_3\,.\,HO$


Buttersäure $C_2O_2 \,.\, \left.\begin{matrix} C_6 H_7 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 = (C_6 H_7)\, C_2, O_3 \,.\, HO$


Benzoësäure $C_2O_2 \,.\, \left.\begin{matrix} C_{12} H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 = (C_{12} H_5)\, C_2\, O_3 \,.\, HO.$

Durch Vereinigung der Alkoholradicale mit Metallen entstehen gepaarte Radicale von stark elektropositiven Eigenschaften, welche sich meistens schon an der Luft oxydiren und mit Schwefel, Jod, Brom und Chlor direct verbinden.

Durch Substitution von Wasserstoff durch Chlor (zum Theil auch durch Brom, Untersalpetersäure) entstehen abgeleitete (secundäre) Radicale, welche häufig dieselben Verbindungen eingehen, wie das ursprüngliche Radical. So kann man in den Verbindungen des Methyls, $C_2 H_3$, 1, 2 oder 3 Aeq. Wasserstoff durch eine gleiche Anzahl von Chloräquivalenten substituiren und dasselbe findet bei anderen Alkoholradicalen statt. Doch erleiden hierbei die Radicale oft tiefeingreifende Veränderungen, indem das Chlor nicht die Stelle des Wasserstoffes einnimmt, sondern ausserhalb des Radicals tritt, oder wenigstens durch Sauerstoff ersetzbar wird.

Chloräthyl, $C_4 H_5 Cl$, wird von Chlor in Chloracetylchlorid, $C_4 H_3 Cl_3 = (C_4 H_3 Cl_2)\, Cl$, verwandelt, welches bei der Behandlung mit Kalihydrat in Essigsäure übergeht. Die secundären Alkoholradicale sind noch nicht im isolirten Zustande bekannt. *A. S.*

Alkornin[1]) ist ein von Bilz in dem Splinte der Alkornoko-Rinde (von *Alchornea latifolia*, Familie der Euphorbiaceae) entdeckter krystallisirbarer Körper, dessen Existenz zwar von Trommsdorf, Geiger u. A. in Zweifel gezogen, von Frenzel jedoch bestätigt worden ist. Zur Darstellung desselben zieht man die mit Wasser erschöpfte Rinde mit Weingeist aus, versetzt die Tinctur mit Wasser und dampft ab. Der Rückstand wird mit kaltem Aether behandelt, bei dessen Verdunsten das Alkornin auskrystallisirt. Oder die Rinde wird ohne Weiteres mit Aether extrahirt, wo man die Substanz aber gelblich und stark riechend erhält. Das auf die eine oder andere Art dargestellte Alkornin lässt sich durch Auflösen in kochendem Weingeist, Behandeln mit Thierkohle und langsames Verdunsten der Lösung in ganz weissen geruchlosen, spiessigen Krystallen erhalten, welche keine Reaction auf Pflanzenfarben zeigen, ausser in Alkohol und Aether auch in Terpentinöl löslich sind, von Alkalien und schwachen Säuren aber nicht angegriffen werden. Von concentrirter Schwefelsäure werden sie mit braungelber Farbe ohne Gasentwickelung aufgelöst und durch Wasser, wie es scheint, unverändert wieder abgeschieden. Rauchende Schwefelsäure giebt eine schön rothe Auflösung, aus der sich auf Wasserzusatz eine kohlige Substanz ausscheidet. Eine gepaarte Säure bildet sich hierbei nicht. *(P.) Wp.*

Allagit ist wohl nichts als ein inniges Gemenge von Hornstein und Manganoxydul-Silicat, zum Theil vielleicht auch von Manganoxydul-Carbonat. *Th. S.*

---

[1]) Gilb. Annal. Bd. L, S. 121. — Trommsd. Journ. Bd. XXV, S. 38. — Trommsd. N. Journ. Bd. I, 2, S. 448. — Brandes' Archiv Bd. XII, S. 58, N. R. XXIII, p. 173. — Archiv der Pharm. Bd. XXIII, S. 173.

Allait, syn. Diopsid s. Augit.

Allanit s. Orthit.

Allantoïn. Allantoïssäure, Amniossäure. Ein in naher Beziehung zu der Harnsäure stehender stickstoffhaltender organischer Körper; seine Zusammensetzung ist $HO . C_8 H_5 N_4 O_5$. Das Allantoïn ward (1800) von Vauquelin und Buniva [1]) in der gemengten Amnios- und Allantoïsflüssigkeit der Kühe zuerst aufgefunden; Lassaigne [2]) zeigte später, dass nur in der Allantoïsflüssigkeit, nicht in der amnischen, das Allantoïn enthalten sei; 1849 entdeckte Wöhler [3]) den Körper im Kälberharn; Liebig und Wöhler [4]) hatten 1837 die Substanz aus der Harnsäure künstlich dargestellt, die richtige Elementarzusammensetzung ermittelt, und sie überhaupt zuerst näher untersucht. Weiter haben noch Pelouze [5]) und Schlieper [6]) sich mit den Veränderungen und der Darstellung des Körpers beschäftigt.

Das Allantoïn findet sich als wesentlicher Bestandtheil in der allantoïschen Flüssigkeit der Kühe und im Kälberharn (Wöhler); es ist in einigen Fällen bei andauernder Respirationsstörung im Hundeharn gefunden (Frerichs und Städeler [7]); und es bildet sich bei der Oxydation der Harnsäure mittelst Bleihyperoxyd (Liebig und Wöhler), oder mit Ferridcyankalium (Schlieper).

Aus dem Frucht- oder Schaafwasser der Kühe, dem Gemenge der Amnios- und Allantoïs-Flüssigkeit, erhält man das Allantoïn ganz leicht, wenn man das Wasser bis zu etwa $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{6}$ eindampft, filtrirt und mehrere Tage lang stehen lässt, wobei es fast ganz auskrystallisirt. Durch Auflösen in wenigem siedenden Wasser, Behandeln mit etwas Thierkohle und Umkrystallisiren erhält man es leicht farblos.

Aus dem Kälberharn, den man sich von den Schlächtern verschafft, indem man beim Schlachten die Harnblase unterbinden und ausschneiden lässt, krystallisirt es ebenfalls nach dem Verdunsten bis zur dünnen Syrupsconsistenz, im Verlauf einiger Tage aus, gemengt mit viel krystallisirter phosphorsaurer und gelatinöser harnsaurer Magnesia. Man verdünnt dann den Harn mit kaltem Wasser und giesst ihn mit dem aufgerührten gelatinösen Niederschlage von den Krystallen ab. Nachdem man diese einige Mal mit kaltem Wasser abgewaschen hat, erhitzt man sie mit wenigem Wasser zum Sieden, wobei die Krystalle der phosphorsauren Talkerde ungelöst zurückbleiben. Zugleich mischt man etwas gute Blutkohle hinzu, erhitzt damit noch einige Zeit und filtrirt dann siedendheiss. Es ist gut, die filtrirte, noch heisse Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure zu zersetzen, um die Abscheidung einer kleinen Menge mit aufgelöster phosphorsaurer Magnesia zu verhindern. Beim Erkalten krystallisirt das Allantoïn farblos aus. Der Habitus der Krystalle ist aber stets etwas verschieden von dem von anderem Allantoïn, was von einer Spur eines durch die Krystallisation nicht ab-

---

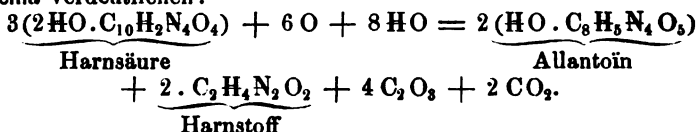
[1]) Annal. de chim. T. XXIII, p. 269; Scherer's Journ. Bd. VI, S. 204. — [2]) Annal. de chim. et phys. [2.] T. XVII, p. 301. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 229; Pharm. Centralbl. 1849, S. 409; L'institut. 1849, p. 308; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1849, S. 512. — [4]) Annal. d Phys. u. Chem. Bd. XXI, S. 34; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVI, S. 241; Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XLI, S. 56. — [5]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. VI, p. 70; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVIII, S. 107. — [6]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVII, S. 216; Chem. Gaz. 1849, p. 1; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1848, S 581. — [7]) Müller's Archiv f. Phys. 1854, S. 294; Pharm. Centralbl. 1854, S. 864.

scheidbaren fremden Körpers herrühren muss. Verbindet man solches modificirt krystallisirtes Allantoïn mit Silberoxyd und scheidet es durch Salzsäure wieder ab, so krystallisirt es in seiner gewöhnlichen Form.

Aus der Harnsäure erhält man es durch Einwirkung von Bleisuperoxyd; sie wird dabei in Oxalsäure, Harnstoff und Allantoïn verwandelt. Man vermischt reine Harnsäure mit Wasser zum dünnen Brei, erhitzt fast zum Sieden und fügt nach und nach, unter häufigem Umrühren, fein geriebenes, mit Wasser angerührtes Bleisuperoxyd hinzu. Es tritt sogleich starke Kohlensäure-Entwickelung ein, die Masse verdickt sich, wenn nicht Wasser genug vorhanden ist, und die Farbe des Superoxyds verschwindet. Man mischt von diesem, unter fortwährendem Erhitzen, Umrühren und Erneuen des Wassers, so lange hinzu, bis eine bleibende helle Chocoladenfarbe der Masse zeigt, dass ein kleiner Ueberschuss vorhanden ist, indem man einen grösseren, der das gebildete Allantoïn zerstören würde, sorgfältig vermeidet. Nun wird die Masse siedendheiss filtrirt und auf dem Filtrum noch einige Mal mit siedendem Wasser gewaschen. Aus der vom oxalsauren und harnsauren Bleioxyd abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich das Allantoïn in farblosen oder höchstens schwach gelblich gefärbten Krystallen ab. Nach weiterer Concentration der davon abgegossenen Lösung entsteht eine neue Krystallisation. In der Mutterlauge bleibt der Harnstoff mit noch etwas Allantoïn, trennbar durch Alkohol.

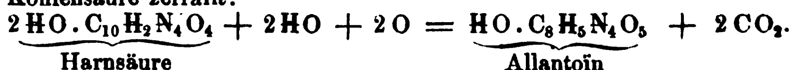
Das Bleihyperoxyd giebt, in Berührung mit der Harnsäure, die Hälfte seines Sauerstoffs an dieselbe ab; dabei wird es zu Bleioxyd, welches sich mit Oxalsäure, theils mit Harnsäure verbindet.

Die Bildung des Allantoïns hierbei lässt sich durch folgendes Schema verdeutlichen:



$$3\underbrace{(2HO.C_{10}H_2N_4O_4)}_{\text{Harnsäure}} + 6O + 8HO = 2\underbrace{(HO.C_8H_5N_4O_5)}_{\text{Allantoïn}} + \underbrace{2.C_2H_4N_2O_2}_{\text{Harnstoff}} + 4C_2O_3 + 2CO_2.$$

Nach Schlieper wird das Allantoïn aus der Harnsäure dargestellt, indem man 10 Thle. derselben in 300 Thln. Kali haltendem Wasser löst, und zu der auf 20° C. erwärmten Flüssigkeit nach und nach gepulvertes Ferridcyankalium setzt; es bildet sich hier Ferrocyankalium und zugleich scheidet sich saures harnsaures Kali ab, welches durch Zusatz von Kalilauge wieder gelöst wird, worauf nochmals Ferridcyankalium hinzugefügt wird. Man setzt nun abwechselnd Kalilauge und rothes Blutlaugensalz hinzu, bis Salzsäure aus einer Probe der Flüssigkeit keine Harnsäure mehr fällt. Die Lösung wird sodann mit Salpetersäure, aber nicht vollständig, neutralisirt; es entwickelt sich viel Kohlensäure, und bei längerem Stehen scheidet sich Allantoïn ab, dessen Krystalle jedoch noch unrein sind; durch Auflösen in kalter Kalilauge, schnelles Uebersättigen mit Essigsäure und Umkrystallisiren aus Wasser wird das Allantoïn in reinen Krystallen erhalten. 2 Aeq. Ferridcyankalium nehmen 2 Aeq. Kalium auf und bilden 4 Aeq. Ferrocyankalium; die 2 Aeq. Sauerstoff, welche mit dem Kalium verbunden waren, oxydiren die Harnsäure, welche dadurch in Allantoïn und Kohlensäure zerfällt:



$$\underbrace{2HO.C_{10}H_2N_4O_4}_{\text{Harnsäure}} + 2HO + 2O = \underbrace{HO.C_8H_5N_4O_5}_{\text{Allantoïn}} + 2CO_2.$$

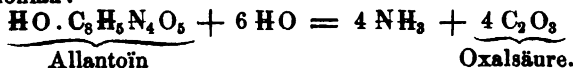
Bei der Oxydation von Harnsäure mittelst Ferridcyankalium bilden sich immer verschiedene secundäre Zersetzungsproducte, namentlich wird viel Allantoïn weiter in Oxalsäure und Ammoniak verwandelt, daher erscheint diese Darstellungsmethode weniger vortheilhaft.

Das Allantoïn krystallisirt aus dem Kälberharn in dünnen büschelförmig vereinigten Krystallen, welche Form durch die Gegenwart einer äusserst geringen Menge eines fremden Körpers bedingt zu sein scheint. Ganz reines Allantoïn bildet farblose klare glänzende luftbeständige Säulen, welche dem monoklinometrischen System angehören: $\infty P . \infty P \infty . 0 P + P \infty$; $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 65^0 27'$; $0 P : \infty P = 88^0 14'$; $+ P \infty : \infty P = 69^0 17'$; Neigung der Klinodiagonale zur Hauptaxe $= 86^0 43'$; Klinodiagonale : Orthodiagonale : Hauptaxe $= 1{,}0860 : 0{,}6968 : 1$. Die Krystalle sind spaltbar parallel $+ P \infty$ (Dauber [1]).

Das Allantoïn ist geschmacklos und ohne Reaction auf Lackmus; es löst sich bei 20° C. in 160 Thln., bei der Siedhitze in 30 Thln. Wasser; in Weingeist ist es leichter als in Wasser löslich.

Das Allantoïn ist nicht ohne Zersetzung flüchtig, es wird beim Erhitzen für sich leicht zerlegt, wobei sich namentlich Cyanammonium bildet. Es enthält die Elemente von 4 Aeq. oxalsaurem Ammoniak ($4 . NH_4O . C_2O_3$) minus 10 Aeq. Wasser. Beim Behandeln mit Säuren oder Alkalien bilden sich daher oft Oxalsäure und Ammoniak, oder die Zersetzungsproducte derselben. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure bildet sich Ammoniaksalz, und es entweichen Kohlensäure und Kohlenoxyd, entstanden durch Zerlegung der Oxalsäure. Beim vorsichtigen Erwärmen von Allantoïn mit Salpetersäure von 1,2 bis 1,4 specifischem Gewicht bildet sich ohne Gasentwickelung Harnstoff und Allantoïnsäure. Dieselbe Verwandlung soll es beim Erhitzen mit Salzsäure oder anderen wässerigen Säuren und auch beim Erwärmen mit Wasser und überschüssigem Bleihyperoxyd erleiden; beim Erhitzen mit Wasser in einem zugeschmolzenen Rohr auf 110° bis 140° C. soll sich Allantursäure neben Kohlensäure und Ammoniak, letztere beiden durch Zerlegung von Harnstoff, bilden (Pelouze).

Wird Allantoïn mit wässerigem Kali oder Barytwasser gekocht, so zerfällt es unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Oxalsäure und Ammoniak:



$$\underbrace{HO . C_8H_5N_4O_5}_{\text{Allantoïn}} + 6\,HO = 4\,NH_3 + \underbrace{4\,C_2O_3}_{\text{Oxalsäure.}}$$

Aus einer frisch bereiteten Lösung in kalter Kalilauge scheidet sich beim Uebersättigen mit Säure fast alles Allantoïn unverändert ab; bleibt die Lösung 1 bis 2 Tage stehen, so hat sich dieselbe unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in Hydantoïnsäure (s. d. Art.) verwandelt, die Flüssigkeit wird dann nicht mehr durch Säuren gefällt; beim Kochen derselben bildet sich jetzt keine Oxalsäure mehr, und es entwickelt sich nur wenig Ammoniak.

Bei der Einwirkung von Ferridcyankalium auf eine alkalische Lösung von Harnsäure bildet sich bald Allantoïn, welches sich dann leicht zuerst in Hydantoïnsäure und darauf in Lantanursäure umwandelt (Schlieper).

In einer mit Hefe versetzten Lösung von Allantoïn findet sich

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXI, S. 68.

nach mehrtägigem Stehen bei 30° C. dieser Körper nicht mehr, dagegen enthält die Flüssigkeit nun Harnstoff, die Ammoniaksalze von Oxalsäure, Kohlensäure und einer anderen Säure, welche sich als saurer Syrup darstellen lässt (Wöhler [1]).

Das Allantoïn ist keine eigentliche Säure, denn es krystallisirt aus einer verdünnten heissen Lösung von reinen oder kohlensauren Alkalien frei, ohne sich damit zu verbinden; daher der ältere Name Allantoïnsäure unpassend ist. Eine wässerige Lösung von Allantoïn löst aber viele schwere Metalloxyde, und es bilden sich hierbei freilich Verbindungen in bestimmten, wenn auch nicht sehr einfachen, Verhältnissen, die aber doch leicht zerlegbar sind, und kaum als eigentliche Salze angesehen werden können; solche Verbindungen sind zuerst von Liebig und Wöhler, später hauptsächlich von Limpricht [2]) dargestellt und untersucht. Die Basen eliminiren, indem sie sich mit Allantoïn verbinden, 1 Aeq. Wasser desselben, welches durch Wärme nicht ausgetrieben werden kann.

Bleioxyd löst sich beim Kochen in wässerigem Allantoïn, und beim Verdunsten des Filtrats scheidet sich ein Salz in Krusten aus, welches bei 100° C. getrocknet, die Zusammensetzung $3\,PbO \,.\, C_8H_5N_4O_5$ hat.

Kadmiumoxyd löst sich beim Kochen leicht in Allantoïn, beim Verdampfen der Flüssigkeit bildet sich, nach Abscheidung des freien Allantoïns, eine syrupdicke Mutterlauge, aus welcher absoluter Alkohol eine krystallinische Verbindung, $CdO \,.\, C_8H_5N_4O_5$, fällt. Dieses Salz wird von Wasser zersetzt, indem ein Theil sich löst, und eine an Base reichere Verbindung ungelöst zurückbleibt.

Kupferoxydhydrat mit wässerigem Allantoïn erhitzt, giebt eine blaue Lösung, aus welcher beim Verdunsten sich grüne Krystalle abscheiden, welche 7,3 Proc. Kupferoxyd enthalten, entsprechend der Formel $(CuO \,.\, C_8H_5N_4O_5) + 2\,.(HO \,.\, C_8H_5N_4O_5) + 3\,HO$.

Quecksilberoxyd bildet mit Allantoïn, beim Kochen mit Wasser, mehrere Verbindungen, von denen zwei untersucht sind.

Wird die Allantoïnlösung nach dem Kochen mit Quecksilberoxyd von dem Ueberschuss sogleich abfiltrirt, so wird die Flüssigkeit beim Erkalten milchig, und nach längerem Stehen scheidet sich ein amorphes weisses Pulver ab, dessen Zusammensetzung nach dem Trocknen bei 100° C. der Formel $5\,HgO + 3\,(C_8H_5N_4O_5)$ entspricht; es ist in Weingeist und in kaltem Wasser unlöslich; es löst sich selbst in kochendem Wasser nur wenig, aber leicht in Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure. Beim Erhitzen schmilzt es unter Aufblähen.

Die Flüssigkeit, aus welcher sich das amorphe Salz abgeschieden hat, giebt beim freiwilligen Verdunsten krystallinische Rinden, welche veränderliche Zusammensetzung und kein einfaches Verhältniss zwischen Metalloxyd und Allantoïn zeigen.

Wird die Flüssigkeit, statt sie langsam verdunsten zu lassen, zuerst durch Eindampfen im Wasserbade concentrirt, so scheidet sich dann nach 24stündigem Stehen eine durchsichtige terpentinartige Masse ab, welche über Schwefelsäure zu einer glasartigen Masse eintrocknet; bei

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 100; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1853, S. 592. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 94; Pharm. Centralbl. 1854, S. 87; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 68; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 591.

60° C. getrocknet, ist sie wahrscheinlich: $3 HgO + 5 . C_8 H_5 N_4 O_5 + 2 HO$. Die Verbindung zersetzt sich schon unter 100° C. und wird schwarz.

Wird die terpentinartige Masse, statt sie zu trocknen, mit Wasser übergossen, so wird sie zersetzt, sie verliert die terpentinartige Beschaffenheit und wird weiss und pulverig; bei 100° C. getrocknet, hat dieses Pulver die Zusammensetzung $4 HgO + 3 C_8 H_5 N_4 O_5$; etwas über 100° C. schwärzt es sich.

Allantoïn wird nicht durch Quecksilberchlorid gefällt; mit salpetersaurem Oxyd giebt es dagegen selbst in stark verdünnter Lösung einen voluminösen amorphen Niederschlag; in der Kälte gefällt, hat die Verbindung nach dem Trocknen bei 100° C. die Zusammensetzung = $5 HgO . 2 C_8 H_5 N_4 O_5$.

Wird die heisse wässerige Lösung des Allantoïns mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so scheidet sich auf allmäligen Zusatz von Ammoniak ein weisser schimmernder Niederschlag ab, der aus mikroskopischen Kügelchen besteht; seine Zusammensetzung ist $AgO . C_8 H_5 N_4 O_5$; verdünnte Säuren entziehen der Verbindung das Metalloxyd und scheiden das Allantoïn ab.

Wenn Zinkoxyd mit Allantoïn und Wasser gekocht wird, so scheidet sich beim Erkalten des Filtrats zuerst reines Allantoïn ab, beim Abdampfen bleibt aber eine syrupsdicke Mutterlauge, welche bei 100° C. getrocknet, die Formel $2 ZnO . C_8 H_5 N_4 O_5$ hat.

Bestimmung des Allantoïns.

Die Eigenschaft des Allantoïns, aus wässeriger Lösung durch salpetersaures Quecksilberoxyd gefällt zu werden, ähnlich wie Harnstoff, kann man benutzen, um die Menge des Allantoïns in einer Flüssigkeit, die freilich keinen Harnstoff enthalten darf, in der von Liebig für den Harnstoff angegebenen Weise durch Fällen mit einer titrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd zu bestimmen. Der hierbei entstehende Niederschlag enthält $5 HgO . 2 C_8 H_5 N_4 O_5$, zum Fällen von 100 trockenem Allantoïn $(HO . C_8 H_5 N_4 O_6)$ sind daher 172 Quecksilberoxyd erforderlich, und 10 Cub.-Cent. der titrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, welche 0,770 Grm. Quecksilberoxyd enthalten, können mithin 0,448 Grm. Allantoïn fällen. Um aber mit kohlensaurem Natron einen deutlich gelben Niederschlag zu erhalten, muss die Flüssigkeit einen Ueberschuss von Quecksilbersalz enthalten, und zwar bei der stärkeren Verdünnung wegen der geringeren Löslichkeit des Allantoïns muss dieser Ueberschuss grösser sein als beim Harnstoff. 10 Cub.-Cent. der Quecksilberlösung, wie sie zur Bestimmung des Harnstoffs gebraucht wird, zeigt daher nur 360 bis 365 Milligrm. Allantoïn an. Bei der volumetrischen Bestimmung des Harnstoffs durch Quecksilberlösung fällt bei Gegenwart von Allantoïn die Bestimmung unrichtig aus, und zwar entspricht der Mehrverbrauch der Metalllösung in diesem Falle der Menge des neben dem Harnstoff vorhandenen Allantoïns (Limpricht). *Fe.*

Allantoische Flüssigkeit. Der Fötus der meisten Säugethiere ist von zwei Häuten umgeben, welche ihn, ohne mit einander zusammenzuhängen, sack- oder beutelartig einhüllen. Der Sack zwischen der äusseren Haut, der Allantois, und der inneren, dem Amnium,

steht durch einen Canal mit der Harnblase des Fötus in Verbindung, und enthält eine Flüssigkeit, den Harn des Fötus, der als allantoische Flüssigkeit bezeichnet wird.

Vauquelin und Buniva, und später Lassaigne, zeigten, dass die allantoische Flüssigkeit der Kuh Allantoïn, Eiweiss, milchsaure Alkalien, Kochsalz und phosphorsaure Salze enthalte; nach Stas enthält die Flüssigkeit ferner Fibrin, Caseïn und namentlich Traubenzucker, aber weder Hippursäure noch Benzoësäure; Alkohol löst aus der eingedampften allantoischen Flüssigkeit Allantoïn und extractive Substanzen.

Auch Bernard[1]) giebt an, in der allantoischen Flüssigkeit der Kuh und des Schafs Traubenzucker gefunden zu haben.

In der Allantoïsflüssigkeit des Huhns fanden sich Chlorverbindungen, schwefelsaure und phosphorsaure Alkalien und eine krystallisirbare, stickstoffhaltende organische Substanz, welche in Wasser und in Weingeist löslich ist; Harnstoff und Harnsäure konnten hier nicht gefunden werden; dagegen fand sich in der Allantoïsflüssigkeit der Frauen Harnstoff (Stas[2]). *(J. L.) Fe.*

Allantursäure, Allanturinsäure, nannte Pelouze ein Zersetzungsproduct des Allantoïns, welches durch Einwirkung von verdünnter wässeriger Säure, oder beim Kochen mit Bleihyperoxyd, oder beim Erhitzen mit Wasser bis über 100° C. erhalten wird; es sollte nach ihm die Formel $C_{10}H_7N_4O_9$ haben; nach Schlieper entsteht dasselbe Product durch Einwirkung von Ferridcyankalium auf Allantoïn in alkalischer Lösung; er nennt das Product Lantanursäure (s. d. Art.). *Fe.*

Allemontit s. Antimonarsen.

Alliage, syn. Metalllegirungen (s. 1. Aufl. Bd. IV, S. 811).

Allitursäure, ein Verwandlungsproduct des Alloxantins, welches von Liebig und Wöhler entdeckt, von Schlieper[3]) näher untersucht ist. Seine Formel ist $C_6H_3N_2O_4$.

Die Allitursäure entsteht, wenn man eine Lösung von Alloxantin mit einem Ueberschuss von Salzsäure rasch bis auf ein kleines Volum eindampft. Mit dem beim Erkalten sich unzersetzt abscheidenden Alloxantin fällt die Allitursäure als weisses Pulver nieder. Durch Behandlung mit Salpetersäure zieht man ersteres aus. Die Allitursäure wird aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Sie ist ein voluminöses krystallinisches Pulver von etwas gelblicher Farbe, in 15 bis 20 Thln. siedenden Wassers mit gelblicher Farbe löslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie aufgelöst und durch Wasser wieder unverändert gefällt. Von warmer Salpetersäure wird sie nicht verändert. In Ammoniak gelöst, giebt sie beim freiwilligen Verdunsten in farblosen glänzenden Prismen krystallisirendes allitursaures Ammoniak (?). Von Kali wird die Säure unter Ammoniak-Entwickelung, also unter Zersetzung aufgelöst. Salzsäure fällt nach dem Kochen einen gelblichweissen Körper, der, nach den Analysen, aus $KO . C_{18}H_8N_5O_{18}$ bestand.

Die Allitursäure erfordert ein näheres Studium. *(Wr.) Fe.*

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXI, p. 659. — [2]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXI, p. 629. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 21.

Allium sativum. Herapath[1]) hat die Asche von *Allium sativum* bestimmt; 100 Thle. der frischen Pflanze geben 0,54 Proc. Asche, diese enthält:

Kohlensäure	12,17
Schwefelsäure	4,82
Phosphorsäure	2,18
Kali	35,13
Natron	Spur
Chlornatrium	2,75
Kohlensauren Kalk	5,74
Kohlensaure Magnesia	6,89
Basisch-$_c$phosphorsauren Kalk . . .	30,09
Kieselsäure	0,22
Phosphorsaure Magnesia u. Eisenoxyd	Spur.

Fe.

Allochroit. Auch Aplom, Grossular, eine grüne Abart des Granats (s. Granat). *P.*

Allogonit, syn. Herderit.

Allomorphit hatte Breithaupt ein Mineral von Unterwirbach bei Rudolstadt genannt, welches aber nach Gerngross' chemischer Prüfung nichts als Schwerspath zu sein scheint. *Th. S.*

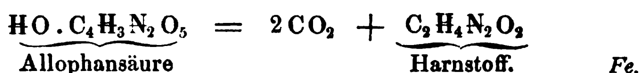
Allophan. Ein derbes, traubig, nierenförmig oder tropfsteinartig vorkommendes Mineral von verschiedener Färbung und Durchscheinheit (daher sein Name, von ἄλλος und φαίνομαι). Es findet sich im Thüringerwalde (Gräfenthal) und Erzgebirge. In dem von ersterem Fundort fand Stromeyer: Thonerde 32,202, Kieselerde 21,922, Kalk 0,730, schwefelsauren Kalk 0,517, kohlensaures Kupferoxyd 3,048, Eisenoxydhydrat 0,270, Wasser 41,301. Die wesentliche Mischung scheint ein kieselsaures Thonerdehydrat zu sein. Bunsen hat auch einen Allophan untersucht (aus einem Braunkohlenlager bei Bonn herstammend), der, ausser einer geringen Einmengung von kohlensaurem Kalk und Talk, nur aus Wasser (42,62), Thonerde (32,18), Eisenoxyd (2,90) und Kieselerde (22,30) bestand und auch kein Kupferoxyd enthielt. Nach den verschiedenen auch von Walchner, Berthier, Guillemin u. A. m. angestellten Analysen variirt die Zusammensetzung des Allophans in quantitativer Hinsicht wesentlich; abgesehen von fremden Einmengungen, scheint es ein wasserhaltendes Thonerdesilicat zu sein; nach Walchner $Al_2O_3 . 2SiO_3 + 5HO$; nach Berthier eine Verbindung von $Al_2O_3 . SiO_3 + 2HO$ mit Thonerdehydrat $Al_2O_3 . 3HO$. — Schnabel[2]) hat jedoch wieder Allophane analysirt, welche nahe 14 und 19 Proc. Kupferoxyd enthielten. *(P.) Fe.*

Allophansäure, Urencarbaminsäure (Berzelius), Harnstoff-Kohlensäure (L. Gmelin). Diese stickstoffhaltende einbasische Säure ist in Verbindungen von Liebig und Wöhler[3]) zuerst (1846) erkannt und untersucht worden. Sie ist im freien Zustande nicht bekannt, sondern nur in Verbindung mit Basen; die wasserfreie

[1]) Chem. Soc. Qu. Journ. T. II, p. 4; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVII, S. 881; Pharm. Centralbl. 1849, S. 667. — [2]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 731. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX, S. 291.

einbasische Säure in diesen Verbindungen hat die Zusammensetzung $C_4H_3N_2O_5$; das Hydrat wäre also $HO . C_4H_3N_2O_5$.

Das Säurehydrat enthält die Elemente von 2 Aeq. wasserfreier Cyansäure ($C_4N_2O_2$) und 3 Aeq. Wasser (3 HO), und sie entsteht durch die Vereinigung von 2 Aeq. Cyansäurehydrat mit 1 Aeq. Wasser. Ihre Verbindungen mit Aethyloxyd, Methyloxyd u. s. w. bilden sich, wenn wasserhaltende Cyansäure in Dampfform mit Alkohol, Holzgeist u. s. w. in Berührung kommt. Da diese Verbindungen aber nicht mehr Cyansäure oder Cyanursäure, sondern eine neue Säure enthalten, so nannten Liebig und Wöhler die in diesen Verbindungen enthaltene Säure Allophansäure, weil sie etwas Anderes ist, als sie ihrer Entstehung und Zusammensetzung nach zu sein scheint. Das Hydrat der Allophansäure hat dieselbe Zusammensetzung wie die wasserfreie Carbaminsäure (s. d. Art.) in dem sogenannten Urethan ($= C_2H_2NO_3$); sie enthält die Elemente von Kohlensäure und Harnstoff; und versucht man sie aus ihren Salzen durch stärkere Säuren abzuscheiden, so zerfällt sie sogleich in diese beiden Bestandtheile:



$$\underbrace{HO . C_4H_3N_2O_5}_{\text{Allophansäure}} = 2CO_2 + \underbrace{C_2H_4N_2O_2}_{\text{Harnstoff.}}$$

Fe.

Allophansaurc Salze sind von Liebig und Wöhler dargestellt; die Verbindungen mit Aethyloxyd u. s. w. bilden sich, wie oben angegeben, bei der Vereinigung von Cyansäurehydrat mit Alkohol u. s. w. aus den Elementen direct; die organischen Basen lassen sich durch Metalloxyde vertreten.

Allophansaures Aethyloxyd: $C_4H_5O . C_4H_3N_2O_5$. Diese Verbindung ward schon 1830 von Liebig und Wöhlcr [1]) entdeckt, und ihrer Bildung nach zuerst als cyansaures oder cyanursaures Aethyloxyd bezeichnet, da sie die Elemente dieser Körper enthält; 1846 zeigten sie aber, dass die Verbindung nicht mehr Cyansäure oder Cyanursäure, sondern eine neue Säure, die Allophansäure, enthalte. Zur Darstellung des Salzes leitet man den durch Erhitzen von Cyanursäure erhaltenen Dampf von Cyansäurehydrat in ein Gemenge gleicher Volumina absoluten Alkohol und Aether, und lässt die Lösung nach der Sättigung 24 Stunden stehen, worauf die Verbindung sich in Krystallen vollständig absetzt. Oder man sättigt Aether zuerst mit Cyansäuredampf, der sich, ohne Wärme zu entwickeln, darin löst, und mischt die Lösung mit ihrem halben Volum 95grädigem Weingeist, aus welchem Gemenge das Salz beim Stehen sich in sehr regelmässigen Krystallen abscheidet. Wird reiner absoluter Alkohol mit Cyansäuregas gesättigt, so findet die Absorption unter einer bis zum Sieden des Weingeistes steigenden Erhitzung statt; beim Erkalten scheidet sich dann das allophansaure Aethyloxyd vollständig ab.

Die Verbindung entsteht hier, indem 2 Aeq. Cyansäurehydrat die Elemente von 1 Aeq. Wasser aus dem Alkohol assimiliren und die so entstandene Säure sich mit dem gebildeten Aethyloxyd vereinigt:

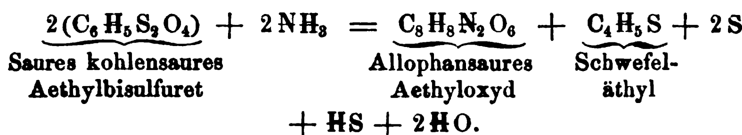


$$\underbrace{C_4H_5O . HO}_{\text{Alkohol}} + \underbrace{2(HO . C_2NO)}_{\text{Cyansäurehydrat}} = \underbrace{C_4H_5O . C_4H_3N_2O_5}_{\text{Allophans. Aethyloxyd.}}$$

---

[1]) Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XX, S. 395.

Dieselbe Verbindung bildet sich neben anderen aus dem Aethyldithiocarbonat $C_4H_5S_2 + 2CO_2$ oder $(C_4H_5O . C_2S_2O_3)$, indem man die Lösung desselben in Aether mit trockenem Ammoniakgas vollständig zersetzt (Debus [1]), wobei sich auch Schwefel ausscheidet; für diese Zersetzung lässt sich die folgende Gleichung aufstellen:



$$\underbrace{2(C_6H_5S_2O_4)}_{\text{Saures kohlensaures Aethylbisulfuret}} + 2NH_3 = \underbrace{C_8H_8N_2O_6}_{\text{Allophansaures Aethyloxyd}} + \underbrace{C_4H_5S}_{\text{Schwefeläthyl}} + 2S$$
$$+ HS + 2HO.$$

Das nach irgend einer Weise dargestellte Aethyloxydsalz wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder Wasser gereinigt. Aus der Lösung in siedendem Wasser scheidet es sich beim Erkalten in feinen langen undurchsichtigen moosartig verworrenen Nadeln, niemals in soliden Krystallen ab. In grösseren Krystallen, in klaren farblosen und perlmutterglänzenden Säulen wird es beim freiwilligen Verdunsten oder langsamen Erkalten einer heiss bereiteten Lösung in einem Gemenge von Alkohol und Aether erhalten. Das allophansaure Aethyloxyd ist geruch- und geschmacklos, in Wasser, Alkohol oder Aether löst es sich nur wenig in der Kälte, leichter in der Wärme; aus heiss gesättigter Lösung scheidet es sich beim Erkalten daher fast vollständig ab. Es wird von den angegebenen Flüssigkeiten nur schwierig benetzt. Die Lösungen reagiren neutral.

Der Allophanäther schmilzt in der Wärme und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; an offener Luft erhitzt, verflüchtigt sich hierbei ein Theil als geruchloser Rauch, der sich in der Luft oder auf der noch übrigen Masse in sehr voluminösen leichten Krystallnadeln condensirt. In einer Retorte erhitzt, sublimirt zuerst ein Theil der Verbindung unzersetzt, bei etwa 300° C. zerlegt sie sich unter starkem Kochen in Alkohol und Wasser, welche Producte neben wenig Cyansäurehydrat überdestilliren, wobei sich in der Vorlage wieder etwas Allophanäther regenerirt, während als Rückstand reine Cyanursäure in der Retorte bleibt. Stark an der Luft erhitzt, bilden sich brennbare Dämpfe, deren Flammen die gleiche Farbe wie brennendes Cyangas zeigen.

Das allophansaure Aethyloxyd löst sich in heisser Salpetersäure oder verdünnter Schwefelsäure ohne Zersetzung. Es löst sich in heissem Ammoniak etwas leichter als in Wasser, die beim Erkalten sich bildenden Krystalle sind aber frei von Ammoniak. Die wässerige Lösung wird durch Zusatz von neutralem oder basisch-essigsaurem Bleioxyd, sowie von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak in keiner Weise verändert, durch Barytwasser sowie durch weingeistige Kalilösung wird es dagegen zersetzt, indem diese Metallbasen an die Stelle des Aethyloxyds treten.

Allophansaures Amyloxyd, $C_{10}H_{11}O . C_4N_2H_3O_5$, zuerst von Liebig beobachtet, hernach von Schlieper [2]) als cyanursaures Amyloxyd genauer beschrieben. — Es entsteht durch Einleiten von Cyansäuredämpfen, indem man trockene Cyanursäure in einer klei-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 253; Pharm. Centralbl. 1853, S. 81; Annal. de chim. et phys. [3.] T. XXXVI, p. 237; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 564. — [2]) Annal. d. Chem. Bd. LIX, S. 23.

nen Retorte erhitzt, in wasserfreies Amyloxydhydrat. Die Säuredämpfe werden dann unter starker Erhitzung begierig aufgenommen, und nach einiger Zeit fangen einzelne Krystalle an, sich aus dem immer dickflüssiger werdenden Liquidum abzusetzen, bis zuletzt beim Erkalten die ganze Masse zu einem festen Brei von Krystallflittern erstarrt. Diese sind das allophansaure Amyloxyd, gemengt mit etwas Cyamelid. Um den Aether von diesem und dem anhängenden Fuselöl zu reinigen, löst man die Krystallmasse in heissem Wasser auf, welches das Cyamelid zurücklässt, und kocht unter beständiger Erneuerung des Wassers so lange, bis der Geruch nach dem Amylalkohol verschwunden ist. Aus der heiss filtrirten Flüssigkeit setzt sich alsdann beim Erkalten das reine allophansaure Amyloxyd krystallinisch ab.

Es ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in kaltem Wasser, von dem es seiner fettigen Beschaffenheit wegen nicht benetzt wird, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich. Die gesättigte, heisse Lösung bedeckt sich mit einer schillernden Haut und lässt den Aether beim Erkalten in grossen, aus einem Aggregat von feinen Nadeln bestehenden voluminösen Flocken niederfallen, welche nach dem Trocknen eine schneeweisse schuppige Krystallmasse von starkem Perlmutterglanz darstellen. Die wässerige Lösung reagirt neutral und wird nicht durch Metallsalze gefällt.

Von Alkohol und Aether wird es ziemlich leicht gelöst und aus der alkoholischen Lösung durch Wasser unverändert gefällt. Es schmilzt bei gelinder Wärme und sublimirt unverändert, bei 100° C. zwischen zwei Uhrgläsern in schönen glänzenden Blättchen. Sein Schmelzpunkt liegt übrigens dem Temperaturgrade, wobei es sich zersetzt, sehr nahe. Wenn man die geschmolzene Masse rasch bis zum Kochen erhitzt, so zerfällt es in seine Bestandtheile, nämlich in Amyloxydhydrat, welches in Menge entweicht, und in einen weissen krystallinischen Rückstand von Cyanursäure. — Alkalien zerlegen es in der Wärme ebenfalls mit Leichtigkeit in Fuselöl. Ob sich daneben, wie zu vermuthen ist, Harnstoff und Kohlensäure bilden, ist nicht angegeben. Ammoniak, Chlor, Brom, Salpetersäure und Schwefelwasserstoff sind ohne Wirkung darauf.

Allophansaurer Baryt, $BaO . C_4 N_2 H_3 O_5$, entsteht, wenn man die Aethyl- oder Methylverbindung in Barytwasser auflöst, oder besser, wenn man den Aether mit Barytwasser und krystallisirtem Barythydrat, ohne zu erwärmen, zusammenreibt und die nun alkoholhaltige Flüssigkeit von dem überschüssigen Barythydrat in ein verschliessbares Gefäss abfiltrirt. Der allophansaure Baryt setzt sich alsdann nach einigen Tagen in durchscheinenden, warzenförmigen Krystallaggregaten oder in zusammenhängenden Krystallrinden ab. Er wird durch Abschlämmen von der kleinen Menge kohlensaurem Baryt, welche den Krystallen häufig beigemengt ist, und durch Waschen mit wenigem kalten Wasser gereinigt, und darauf bei gewöhnlicher Lufttemperatur auf Papier getrocknet. Diese Krystalle sind in Wasser wieder vollständig, aber nur schwierig löslich; ihre Auflösung reagirt alkalisch. Wenn man dieselbe erwärmt, so scheidet sich schon unter 100° C. der ganze Barytgehalt als kohlensaurer Baryt ab, während zugleich Kohlensäure entweicht; in der Flüssigkeit ist Harnstoff aufgelöst. Dieselbe Zersetzung wird bewirkt durch Fällung des Salzes mit kohlensaurem Ammoniak. Essigsaures Bleioxyd erzeugt damit sogleich keinen Niederschlag, erst nach einiger Zeit entsteht eine weisse

Fällung von kohlensaurem Bleioxyd. Die trockenen Krystalle von allophansaurem Baryt, für sich erhitzt, zerfallen geradeauf in kohlensaures Ammoniak und cyansauren Baryt, welcher geschmolzen zurückbleibt.

Allophansaures Kali. Beim Behandeln der Aethyl- oder Methyloxydverbindung mit weingeistiger Lösung von reinem Kali scheidet sich das allophansaure Kali in Blättchen, denen des chlorsauren Kalis ähnlich, ab.

Allophansaures Natron kann aus dem allophansauren Aethyl- oder Methyloxyd durch Behandeln mit einer Lösung von Aetznatron in Alkohol erhalten werden, oder durch kaltes Zusammenreiben des allophansauren Baryts mit Wasser und einer, zur vollständigen Zersetzung nicht hinreichenden Menge von schwefelsaurem Natron; das Filtrat wird mit Alkohol übergossen, worauf das allophansaure Natron in kleinen Säulen auskrystallisirt. Das Salz ist in Wasser löslich, die Lösung reagirt alkalisch; beim Verdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum bleibt das Salz als eine amorphe gelatinöse blauschillernde Masse zurück; findet das Verdampfen der Lösung bei einer Temperatur von 40° C. oder darüber statt, so wird schon ein Theil des Salzes zersetzt, und kohlensaures Natron und freie Kohlensäure und Harnstoff gebildet.

Die wässerige Lösung des Natronsalzes wird durch Chlorbarium in der Kälte nicht gefällt, beim Erhitzen scheidet sich kohlensaurer Baryt ab. Mit Salpetersäure erwärmt, wird das Salz zersetzt unter Kohlensäureentwickelung und Bildung von Harnstoff.

Allophansaurer Kalk kann in gleicher Weie wie das Barytsalz dargestellt werden; das Salz ist krystallisirbar, aber schwierig in Wasser löslich.

Allophansaures Methyloxyd: $C_2H_3O \cdot C_4H_3N_2O_5$. Diese Verbindung ist früher von Richardson [1]) (1837) dargestellt und als cyanursaures Methyloxyd bezeichnet. Es bildet sich in analoger Weise wie die Aethylverbindung, indem man Cyansäuredampf in Holzgeist leitet; das Salz scheidet sich in farblosen Krystallen ab, welche mit Wasser abgewaschen, oder aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt werden. Der allophansaure Methyläther bildet farblose schmale Prismen, welche sich leicht in Wasser, in Alkohol oder Holzgeist lösen, besonders in der Wärme; die Lösung ist neutral. Beim Erhitzen der trockenen Verbindung verdampft ein Theil unzersetzt, der grössere Theil zerfällt in Cyanursäure, Methylengas und Ammoniak; durch Kali oder Baryt wird das allophansaure Methyloxyd in ähnlicher Weise zersetzt wie das Aethyloxydsalz. *Fe.*

Allotropie s. Isomerie.

Alloxan. Eines der vielen Oxydationsproducte der Harnsäure. Es war schon (1828) von Brugnatelli beobachtet, und als erythrische Säure beschrieben; es ward jedoch von Liebig und Wöhler (1838) wieder entdeckt und zuerst vollständig untersucht. Schlieper [2]) hat später noch weitere Versuche mit diesem Körper angestellt. Seine Formel $= C_8H_4N_2O_{10}$.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIII, S. 138. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LV, S. 253.

Das Alloxan entsteht durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Harnsäure. Die Bereitung ist sehr einfach und leicht; die Hauptbedingung zum Gelingen und zur Erhaltung der grössten Ausbeute ist die Anwendung einer concentrirten Salpetersäure von richtiger Stärke und die Vermeidung von Erhitzung. Die Säure muss 1,4 bis 1,42 specif. Gewicht haben. Die Temperatur des Gemenges soll nicht über 30° bis 35° C. steigen (Schlieper). Die Harnsäure giebt dann mindestens ihr gleiches Gewicht Alloxan.

Bei der Bereitung grösserer Mengen auf einmal ist es am besten, die anzuwendende Salpetersäure je zu 3 bis 4 Unzen in mehrere Gefässe zu vertheilen und diese in kaltes Wasser zu stellen. Die Harnsäure wird dann in kleinen Portionen nach einander eingetragen, mit der Säure innig vermischt und jedesmal mit dem Zugeben der neuen Portion gewartet, bis die vorhergehende sich aufgelöst und die Flüssigkeit sich wieder abgekühlt hat. Ohne diese Vorsicht würde die Masse sich äusserst heftig erhitzen und das gebildete Alloxan wieder zerstört werden. Erst gegen das Ende der Sättigung ist dies nicht mehr zu befürchten. Es findet dabei jedes Mal eine Entwickelung von Kohlensäure- und Stickgas statt, herrührend von der wechselseitigen Zersetzung der entstehenden salpetrigen Säure mit dem aus der Harnsäure frei werdenden Harnstoff. Schon nach Auflösung der ersten Portionen von Harnsäure beginnt die Abscheidung von Alloxan als krystallinisches Pulver, da es in Salpetersäure wenig löslich ist, und nach und nach vermehrt es sich in dem Maasse, dass die ganze Säure zu einem dicken Krystallbrei wird. Man kann auch, wenn sich eine gewisse Menge Alloxan gebildet hat, die Flüssigkeit nach dem völligen Erkalten zuweilen davon abgiessen, bevor man wieder neue Harnsäure darin auflöst. Die zuletzt unwirksam und syrupdick gewordene Flüssigkeit lässt man, so kalt wie möglich, 24 Stunden lang stehen, um sie noch mehr Alloxan absetzen zu lassen, bringt dann alles gebildete Alloxan auf einen mit Asbest oder grobem Glaspulver verstopften Trichter und lässt die Mutterlauge davon ablaufen, deren letzte Reste, so weit es möglich ist, durch vorsichtiges Aufgeben von eiskaltem Wasser verdrängt werden. Hierauf lässt man es auf zusammengelegtem Löschpapier vollkommen trocken werden, bevor man es zur Reinigung umkrystallisirt. Hierzu löst man es in der kleinsten erforderlichen Menge heissen Wassers von höchstens 70° C., das man allmälig zugiesst, auf, filtrirt durch einen warmen Trichter und lässt erkalten, worauf das Alloxan in ansehnlich grossen Krystallen anschiesst. Die davon abgegossene Mutterlauge giebt nach dem Verdunsten in gelinder Wärme noch mehr Krystalle. Siedhitze ist hierbei überall zu vermeiden, weil sonst eine Menge Alloxan zersetzt wird.

Die Mutterlauge, sowie das unreine Alloxan, kann noch zur Darstellung von Alloxantin dienen. Zu dem Ende wird das Papier, worauf das rohe und das umkrystallisirte Alloxan getrocknet wurde, mit Wasser ausgelaugt und die Flüssigkeit zu den sämmtlichen Mutterlaugen gemischt, alsdann die meiste freie Säure darin mit Kreide oder kohlensaurem Natron neutralisirt, und $^5/_6$ der Flüssigkeit ganz mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Dadurch wird das darin enthaltene Alloxan in Alloxantin, und dieses zum Theil weiter in Dialursäure verwandelt. Zur Zurückführung der letzteren in Alloxantin wird dann das übrige $^1/_6$ der Flüssigkeit zugemischt, wodurch eine reich-

liche Abscheidung von Alloxantin, gemengt mit Schwefel, stattfindet. Durch siedendes Wasser wird das Alloxantin aus dem Niederschlag ausgezogen und krystallisirt erhalten, und kann dann leicht in Alloxan verwandelt werden (s. u.).

Die Sättigung der Salpetersäure mit Kreide hat den Zweck, der weiteren oxydirenden Einwirkung der Säure vorzubeugen; hierbei ist aber wohl darauf zu achten, dass dieselbe nicht vollständig neutralisirt sei, weil sich sonst auch doppelt-kohlensaurer Kalk bildet, der das Alloxan rasch in Alloxansäure überführt, welche sich dann nicht mehr rückwärts in Alloxan umwandeln lässt.

Auch kann man diese Mutterlaugen, aus denen direct das Alloxan nicht mehr zu erhalten ist, zur Darstellung von thionursaurem Ammoniak benutzen. Man sättigt sie dann mit schwefliger Säure, darauf mit Ammoniak und erhitzt zum Sieden, worauf beim Erkalten das Salz sich in glänzenden Krystallblättchen ausscheidet.

Die Zweckmässigkeit dieser ursprünglich so von Liebig und Wöhler angegebenen Bereitungsweise des Alloxans ist später auch von Gregory [1]) und Schlieper [2]) durch quantitativ ausgeführte Versuche bestätigt worden.

Dabei fand Letzterer noch eine andere Bereitungsweise des Alloxans, die er der ersteren vorzieht. Man vermischt in einer Schale 4 Unzen Harnsäure mit 8 Unzen Salzsäure von mittlerer Stärke und trägt dann langsam nach und nach 1 Unze fein geriebenes chlorsaures Kali ein. Die Masse erwärmt sich von selbst und wird immer dünnflüssiger, ein Gas entwickelt sich nicht und die ganze Harnsäure wird in Alloxan und Harnstoff verwandelt. Nur wenn man zu rasch verfährt, entweicht Chlor. Nachdem man im Verlauf einer halben Stunde ungefähr $^3/_4$ des Salzes eingetragen hat, verdünnt man die heisse flüssige Masse mit dem doppelten Volumen kalten Wassers, lässt die noch unveränderte Harnsäure sich absetzen und vermischt sie, nachdem man die entstandene Alloxanlösung davon abgegossen hat, mit noch etwas starker Salzsäure, erwärmt bis 50° C. und trägt den Rest von chlorsaurem Kali allmälig ein. Auch hier misslingt die Operation vollständig, sobald man die Erhitzung zu stark werden lässt.

Aus der so erhaltenen Lösung wird das Alloxan auf die oben angegebene Art durch Schwefelwasserstoff als Alloxantin gefällt und dieses durch siedendes Wasser vom mitgefällten Schwefel getrennt und krystallisirt. Von 4 Unzen Harnsäure erhielt Schlieper gegen 3 Unzen Alloxantin. Aus der vom Niederschlage abfiltrirten Lösung kann Harnstoff gewonnen werden. Durch Salpetersäure lässt sich das erhaltene Alloxantin leicht in Alloxan zurückführen. Man erhitzt die Hälfte mit ihrem doppelten Volumen Wasser zum Sieden und tropft nach und nach Salpetersäure hinzu, womit man aufhört, sobald sich ein Aufbrausen durch Stickoxydgas zeigt. Man stellt nun den Kolben in ein Bad mit siedendem Wasser; die Einwirkung geht dann ganz regelmässig vor sich. Sobald das Alloxantin beinahe verschwunden ist, trägt man neues ein. Hört die Einwirkung auf, so fügt man wieder einige Tropfen Salpetersäure hinzu. Man sucht zuletzt noch eine kleine Menge Alloxantin unverändert zu lassen, filtrirt die Alloxanlösung heiss

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIII, S. 334. u. Bd. LX, S. 267.
[2]) A. a. O. Bd. LV, S. 258.

ab, mischt noch 3 bis 4 Tropfen Salpetersäure hinzu und lässt erkalten, worauf das Alloxan auskrystallisirt.

Das Alloxan krystallisirt aus seiner Lösung zuweilen wasserfrei, zuweilen mit Krystallwasser, dessen Menge aber auch verschieden ist.

Wasserfrei krystallisirt es, wenn es sich aus einer warm gehaltenen Lösung ausscheidet. Es krystallisirt nach Art des Augits dihenoëdrisch (2- und 1gliedrig), seine Grundform ist ein schiefes und geschobenes mehrseitiges Prisma, die Krystalle erscheinen als an den Enden abgestumpfte Rhomboidal-Octaëder. Sie sind glasglänzend, auf der Spaltungsfläche perlmutterglänzend, durchsichtig, nicht verwitternd und werden bei weitem nicht so gross wie die Wasserverbindung.

Das wasserhaltige Alloxan enthält meistens 25,22 Proc. oder 6 Aeq. Wasser. Es krystallisirt beim Abkühlen einer warm gesättigten Auflösung. Die Krystalle werden oft zollgross und sind stark glänzend. Sie gehören zum trimetrischen (2- und 2gliedrigen) System, nach Art des Schwerspaths, mit einem Rhombenoctaëder zur Grundform. Sie verwittern leicht und verlieren über Schwefelsäure ihren ganzen Wassergehalt. Sie werden dabei weiss, undurchsichtig, ohne Aenderung der äusseren Form. Beim Erwärmen verwandeln sie sich unter Abscheidung des Wassers in Afterkrystalle, bestehend aus schwach roth gefärbten Aggregaten von Krystallen des wasserfreien Alloxans.

Gregory erhielt ein Mal rhomboëdrische Alloxankrystalle mit treppenförmigen Seitenflächen; seiner Untersuchung nach sollen diese Krystalle sein $= C_8 H_4 N_2 O_{10} + 7 HO$.

Das Alloxan hat einen säuerlich salzigen, unangenehmen Geschmack. Es ist in Wasser sehr löslich; durch Zusatz von concentrirter Salpetersäure wird es daraus abgeschieden, da es auch in wässeriger Salpetersäure nicht löslich ist. Die wässerige Lösung schmeckt schwach zusammenziehend; sie ertheilt der Haut nach einiger Zeit eine Purpurfarbe und einen eigenen, widrigen Geruch. Es ist auch in Weingeist leicht löslich. Das gelöste Alloxan röthet Lackmus, ohne dass es aber fähig ist, mit Basen Salze zu bilden. Kohlensaure Salze werden davon nicht zersetzt. Beim Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung und bildet unter anderen Producten Cyanammonium und Harnstoff.

Das Alloxan ist ein leicht veränderlicher Körper; es erleidet durch verschiedene Einwirkungen mannigfaltige Umwandlungen. Schon beim Aufbewahren von Krystallwasser enthaltendem Alloxan (mit 7 Aeq. Wasser) in einer Flasche, war es nach einigen Jahren vollständig zersetzt, und es hatte sich eine Flüssigkeit neben den Krystallen gebildet, welche reines Alloxantin enthielten und einen anderen schön krystallisirten Körper, der weder Alloxan noch Alloxantin war, und mit Barytwasser nicht die geringste Färbung gab; ausserdem enthielt die Flüssigkeit einen stark sauer reagirenden und leicht löslichen Körper (Gregory [1]).

Durch Elektrolyse, sowie beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, überhaupt durch Wasserstoff im Ausscheidungsmoment, dann durch Schwefelwasserstoff, durch Zinnchlorür u. s. w. wird das Alloxan in Alloxantin (s. d. Art.) verwandelt.

Wird Alloxan durch hinreichend Zink und Salzsäure reducirt, so entsteht Dialursäure; beim Behandeln der sauren unreinen Alloxan-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 126.

lösung, wie sie durch Auflösen von Harnsäure in Salpetersäure erhalten wird, mit Schwefelammonium versetzt, bildet sich dialursaures Ammoniak.

Durch Eisenoxydulsalz wird es blau gefärbt, wobei anfänglich keine Fällung entsteht.

Mit Salpetersäure erhitzt, zerfällt das Alloxan unter Oxydation von Wasserstoff in Kohlensäure und Parabansäure ($2HO . C_6N_2O_4$); daher wird bei unrichtig geleiteter Bereitung des Alloxans, besonders wenn die Flüssigkeit sich erwärmt, das anfangs gebildete Product sogleich unter Kohlensäureentwickelung zersetzt, und statt Alloxan Parabansäure erhalten.

Wird eine concentrirte wässerige Lösung von Alloxan zum Sieden erhitzt, so wird es allmälig nur, aber vollständig zerlegt in Kohlensäure, Alloxantin und Parabansäure. Dieselbe Zersetzung erleiden die wasserhaltenden Krystalle vielleicht bei längerem Aufbewahren.

Eine ähnliche Zersetzung erleidet das Alloxan beim Kochen mit Salzsäure oder Schwefelsäure, nur bilden sich bei relativ länger dauernder Einwirkung bald auch secundäre Zersetzungsproducte, z. B. Allitursäure, Oxalsäure und Ammoniak.

Schweflige Säure wirkt sehr verschieden auf Alloxan; beim Kochen zerlegt die Säure es in gleicher Weise, wie Schwefelsäure und Salzsäure. Wird die kalt gesättigte Lösung von Alloxan in Wasser mit so viel schwefliger Säure versetzt, dass die Lösung den Geruch derselben zeigt, und dann nach Zusatz von Ammoniak die Flüssigkeit kurze Zeit im Sieden erhalten, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung das Ammoniaksalz der Thionursäure ($2HO . SO_3 . C_8H_5N_3O_6$) in Krystallen ab.

Wird die Lösung von Alloxan kalt mit schwefliger Säure gesättigt, so bildet sich eine gepaarte Verbindung, die alloxanschweflige Säure, welche wahrscheinlich die Elemente von 1 Aeq. Alloxan und von 2 Aeq. schwefliger Säure enthält.

Wird das Alloxan mit Wasser und Bleihyperoxyd gekocht, so zerfällt es vollständig in Harnstoff und Kohlensäure, es schlägt sich kohlensaures Bleioxyd nieder, und $^1/_3$ der gebildeten Kohlensäure entweicht.

Wenn man das gelöste Alloxan in eine kochende Lösung von essigsaurem Bleioxyd tröpfelt, so entsteht ein flockiger, später dicht und krystallinisch werdender Niederschlag von mesoxalsaurem Bleioxyd, während sich zugleich Harnstoff gebildet hat. Wird umgekehrt die Lösung des Bleisalzes zu der Alloxanlösung gesetzt, so entsteht Alloxantin und Oxalsäure.

Die wässerige Lösung der reinen Alkalien verwandelt das Alloxan in Alloxansäure ($2HO . C_8H_2N_2O_8$), bei längerem Kochen in Mesoxalsäure und Harnstoff. Das in Ammoniak gelöste Alloxan färbt sich beim Erwärmen gelb, und beim Erkalten gesteht die Flüssigkeit zu einer gelben Gallerte von mykomelinsaurem ($C_8H_8N_4O_5$) Ammoniak.

Beim Kochen von Alloxan mit Barytwasser scheidet sich, wenn nicht überschüssiges Alkali genommen wird, alloxansaurer Baryt als glänzender krystallinischer Niederschlag ab; bei überschüssigem Alkali wird dieser theilweise zersetzt, und es bildet sich dann noch Mesoxalsäure und Harnstoff. Dieselbe Zersetzung wie Baryt, giebt reiner Kalk oder Strontian, oder statt der reinen Alkalien kann man Gemenge von Chlorbarium u. s. w. und Ammoniak nehmen; die gleichen Producte

wie hier bilden sich auch bei Einwirkung von salpetersaurem Silberoxyd mit Ammoniak. (*Wr.*) *Fe.*

Alloxansäure. Ein Verwandlungsproduct des Alloxans, (1838) von Liebig und Wöhler entdeckt. Seine Formel ist $2 HO . C_8 H_2 N_2 O_8$. Die Säure ist nach Liebig und Wöhler noch von Schlieper[1]) untersucht. Die Alloxansäure ist zweibasisch; im freien krystallisirten Zustande enthält sie 2 Aeq. durch Basen vertretbares Wasser. Sie entsteht aus Alloxan bei Einwirkung von stärkeren Basen, oder von kohlensauren Alkalien darauf, sowie auch durch Einwirkung von doppelt-kohlensaurem Kalk (Städeler). Bei der Umwandlung des Alloxans in Alloxansäure wird kein Element aufgenommen oder abgegeben, denn die wasserhaltende Säure ($2 HO . C_8 H_2 N_2 O_8$) hat dieselbe procentische Zusammensetzung wie das trockene Alloxan ($C_8 H_4 N_2 O_{10}$); jedoch kann letzteres nicht wieder in Alloxansäure regenerirt werden, und die Körper, welche Alloxan so leicht in Alloxantin verwandeln, wie Schwefelwasserstoff, verhalten sich gegen Alloxansäure indifferent.

Zur Darstellung der Säure bereitet man zuerst alloxansaure Baryterde, indem man zu einer warmen Lösung von Alloxan so lange Barytwasser tropfenweise zumischt, als sich der entstehende amorphe Niederschlag wieder auflöst. Es kommt dann ein Zeitpunkt, wo die ganze Flüssigkeit sich trübt, worauf sie in der Ruhe und während des Erkaltens einen starken Niederschlag von alloxansaurer Baryterde in Gestalt weisser, glänzender Blättchen absetzt. Vortheilhafter zur Darstellung der Säure, wiewohl weniger sicher rein, kann man das Salz auch erhalten, wenn man eine Alloxanlösung mit einer Lösung von Chlorbarium vermischt und allmälig kaustische Kalilauge zusetzt. Man nimmt von beiden kalt gesättigten Lösungen auf 2 Vol. Alloxan-Lösung ungefähr 3 Vol. Chlorbarium-Lösung. Das Gemisch wird bis ungefähr 60° C. erwärmt und dann nach und nach, aber rasch hinter einander, die Kalilauge so lange zugemischt, als sich der jedesmal entstehende dicke amorphe Niederschlag noch auflöst, worauf sich auf einmal die alloxansaure Baryterde als krystallinisches Pulver abscheidet. Hatte man zu viel Kalilauge zugemischt, so dass dadurch ein bleibender käsiger Niederschlag entstanden war, so braucht man nur etwas Alloxanlösung zuzumischen, um ihn wieder aufzulösen. Uebrigens ist jedenfalls ein Ueberschuss von Barytwasser oder Kalilauge zu vermeiden, weil dadurch eine partielle Zersetzung des entstehenden alloxansauren Salzes bewirkt wird. Von dem Salzniederschlage wird dann die Flüssigkeit nach dem Erkalten abgegossen und derselbe vollständig ausgewaschen.

Um aus dem Barytsalz die Alloxansäure darzustellen, zerreibt man dasselbe mit wenigem Wasser zum Brei und fügt allmälig unter Umrühren verdünnte Schwefelsäure hinzu, so dass von dieser zuletzt ein kleiner Ueberschuss vorhanden ist. Auf 5 Thle. Salz nimmt man $1^1/_2$ Thle. concentrirte Schwefelsäure, die man gehörig verdünnt. Nachdem durch Digestion bei höchstens 40° C. die Zersetzung vollendet ist, nimmt man den kleinen Ueberschuss von Schwefelsäure durch vorsichtig zugesetztes reines kohlensaures Bleioxyd weg und fällt dann das überschüssig aufgelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoffgas. Wenn das überschüssige Gas wieder abgedunstet ist, filtrirt man die Alloxan-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LV, S. 258 u. Bd. LVI, S. 1.

säure von dem Baryt- und Blei-Niederschlag ab und lässt sie bei höchstens 40° C. oder besser über Schwefelsäure im leeren Raum verdunsten.

Um aus dem sauren alloxansauren Kalk (s. d.), welchen man durch Behandlung der Mutterlaugen von der Darstellung des Alloxans mittelst Salpetersäure mit überschüssigem kohlensauren Kalk erhält, die Alloxansäure abzuscheiden, wird die concentrirte Lösung des Salzes mit Ammoniak übersättigt, und dann mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, die Flüssigkeit zur vollständigeren Abscheidung des kohlensauren Kalks erwärmt, und dann filtrirt; das Filtrat bleibt einige Zeit über Schwefelsäure stehen zur Abdunstung des Ammoniaks, und wird dann mit essigsaurem Bleioxyd gefällt. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen noch feucht in Weingeist vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und darauf das Filtrat, welches reine Alloxansäure enthält, in gelinder Wärme verdunstet (Städeler [1]).

Die Alloxansäure bleibt hierbei anfangs als ein zäher Syrup zurück, der, nach Schlieper, um so schwieriger krystallisirt, je höher die Temperatur war, bei welcher die Lösung verdunstet ward; nach Städeler bildet die Säure, auch wenn sie durch Eindampfen der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure dargestellt ward, eine farblose zähe Masse. Allmälig erstarrt der Syrup zu einer strahlig-krystallinischen Masse, welche aus feinen Nadeln oder Warzen besteht. Die Säure hat einen scharfen sauren Geschmack. Im krystallisirten Zustande ist sie luftbeständig, sie löst sich leicht in Wasser, weniger leicht in 5 bis 6 Thln. Alkohol, und noch weniger in Aether. Sie löst Zink, Kadmium u. s. w. unter Wasserstoffentwickelung und ohne sich zu verändern. Beim Erhitzen schmilzt sie unter Entwickelung von Cyansäuredampf (Schlieper). Die Umwandlungen, welche sie im gelösten Zustande durch verschiedene Agentien erleidet, sind von Schlieper ermittelt.

Die wässerige Lösung der Alloxansäure kann nicht, ohne eine Zersetzung zu erleiden, über 60° C. erhitzt werden; beim Sieden der Lösung bildet sich neben Kohlensäure und Wasser Leucotursäure, $HO . C_6H_2N_2O_5$, und ein neutraler Körper Difluan, $C_6H_4N_2O_5$, neben sehr wenig eines anderen krystallisirbaren nicht näher beschriebenen Körpers, dessen Zusammensetzung $C_6H_5N_2O_4$ zu sein scheint. Die Lösung der Säure in absolutem Alkohol erleidet beim Erwärmen diese Veränderung nicht. Mit Salpetersäure erwärmt, verwandelt die Säure sich in Parabansäure. Durch zweifach-chromsaures Kali und durch Platinchlorid wird sie nicht verändert. Auch Schwefelwasserstoff wirkt nicht zersetzend darauf ein.

Wässerige Alloxansäure mit überschüssigem Barytwasser oder mit einem Gemenge von Chlorbarium und Kali oder Ammoniak gekocht, giebt einen gallertartigen in Wasser ziemlich löslichen alkalischen Niederschlag, der aus unveränderter Alloxansäure und Mesoxalsäure besteht, während die Flüssigkeit Harnstoff enthält. *Fe.*

Alloxansaure Salze. Die Alloxansäure ist eine starke Säure, sie zersetzt die kohlensauren und die essigsauren Salze, und löst Zink u. s. w. unter Wasserstoffentwickelung. Sie bildet neutrale

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 120.

($2 RO . C_8 H_2 N_2 O_8$) und saure Salze $\left(\begin{matrix} RO \\ HO \end{matrix}\right\} C_8 H_2 N_2 O_8 \Big)$. Ausserdem bilden die schweren Metalloxyde noch einzelne basische Salze mit 3 RO. Die Salze der Alkalien sind in Wasser löslich; ihre Lösungen werden durch Salze der erdigen Alkalien und durch viele Metallsalze gefällt. In Weingeist sind die meisten alloxansauren Salze unlöslich; und viele werden aus ihren wässerigen Lösungen durch Weingeist gefällt. Beim Kochen der gelösten alloxansauren Salze bildet sich Mesoxalsäure ($HO . C_3 O_4$) und Harnstoff (Liebig und Wöhler). Die alloxansauren Alkalien hinterlassen beim Glühen kohlensaures Salz neben Cyanmetall. Die Salze sind hauptsächlich von Schlieper [1]) untersucht und beschrieben.

Alloxansaures Ammoniumoxyd, saures, $NH_4O, HO + C_8 H_2 N_2 O_8$, durch Sättigen der Säure mit Ammoniak und freiwillige Verdunstung erhalten, bildet harte, glänzende Prismen des 2- und 1gliedrigen Systems, ist in 3 bis 4 Thln. Wasser löslich, in Alkohol unlöslich, reagirt stark sauer und giebt bei der trockenen Destillation kohlensaures Ammoniak, Cyanammonium, Harnstoff und Oxamid.

Unmittelbar aus Alloxan und Ammoniak ist es nicht darstellbar, es bildet sich dann nur mykomelinsaures Ammoniak.

Ein neutrales Salz wird erhalten, wenn man die Lösung des sauren mit Alkohol vermischt, wobei die neutrale Verbindung sich grösstentheils als eine ölartige Schicht abscheidet, welche nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt; ein Theil des Salzes bleibt aber auch in der weingeistigen Flüssigkeit gelöst, und krystallisirt später daraus. Es ist krystallinisch, aber so unbeständig, dass es fortwährend Ammoniak ausdunstet und sich so in saures Salz verwandelt.

Alloxansaurer Baryt: $2 BaO . C_8 H_2 N_2 O_8 + 4 HO$. Dieses Salz bildet sich beim Behandeln von Alloxan mit Barytwasser. Es bildet meistens einen glänzend krystallinischen Niederschlag, oder bei langsamer Entstehung kleine, kurze, durchsichtige Prismen. Schon bei 100° C. verliert es einen Theil des Wassers.

Ein saures Salz, $BaO . HO . C_8 H_2 N_2 O_8 + 2 aq.$, viel löslicher in Wasser, auch löslich in Alkohol, entsteht, wenn man 10 Thle. des vorhergehenden Salzes mit $1^1/_2$ Thle. concentrirter Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser, zersetzt, oder wenn man die Lösung des sauren Ammoniumoxydsalzes mit einer Lösung von Chlorbarium vermischt und freiwillig verdunsten lässt. Es bildet aus feinen Prismen bestehende Rinden und atlasglänzende Warzen.

Alloxansaures Bleioxyd, basisches, $3 PbO . C_8 H_2 N_2 O_8 + HO$, entsteht als weisser, schimmernder Niederschlag beim Vermischen von Alloxansäurelösung mit basisch-essigsaurem Bleioxyd; es trocknet im Vacuum zu einem schneeweissen, perlmutterglänzenden Pulver aus, in Wasser ist es unlöslich; es löst sich aber in Säuren, auch in Alloxansäure.

Saures Salz, $PbO . HO . C_8 H_2 N_2 O_8 + 2 HO$, entsteht durch Auflösen von frisch gefälltem kohlensauren Bleioxyd in Alloxansäure ohne Wärme. Beim freiwilligen Verdunsten bildet das Salz anfangs oft nur eine zähe amorphe Masse, die erst nach einiger Zeit in dicken, aus feinen seideglänzenden Prismen zusammengesetzten Warzen krystallisirt; das Salz ist ziemlich leicht in Wasser löslich; es verliert bei

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LV, S. 264.

100° C. langsam aber vollständig sein Krystallwasser. Durch Alkohol wird es in Alloxansäure und in $3\,PbO \, . \, 2\,C_8H_2N_2O_8 + 8\,HO$ zerlegt, welches sich als weisser, käsiger, zu einer durchsichtigen, gummiähnlichen Masse zergehender Niederschlag abscheidet. Nach dem Trocknen im Vacuum ist es weiss, von Wasser wird es in saures lösliches und neutrales unlösliches Salz, $2\,PbO \, . \, C_8H_2N_2O_8 + 2$ aq., zerlegt, welches ein weisses, lockeres, in Wasser unlösliches Pulver ist.

Alloxansaures Kadmiumoxyd. Beim Fällen von neutralem alloxansauren Kali mit einem Kadmiumoxydsalz bildet sich ein weisser, kalihaltender Niederschlag.

Metallisches Kadmium löst sich in wässeriger Alloxansäure unter Wasserstoffentwickelung, wobei sich ein saures Salz zu bilden scheint.

Alloxansaures Kali, neutrales, $2\,KO.C_8H_2N_2O_8 + 6$ aq., ist direct mit Alloxan zu erhalten. Man vermischt eine concentrirte Alloxan-Lösung mit ungefähr dem gleichen Volum concentrirter Kalilauge und setzt dann vorsichtig so lange Alkohol hinzu, bis die stets wieder verschwindende Trübung anfängt bleibend zu werden. Durch wenige Tropfen Wasser wird die Flüssigkeit wieder klar. Bei richtiger Concentration der Lösung fängt das Salz nach einigen Stunden an sich in schönen Krystallen auszuscheiden. Bei zu grossem Ueberschuss an Kali wird anfangs nur eine concentrirte Lösung gefällt, die aber bald krystallinisch erstarrt. Bei zu wenig Kali wird ein saures Salz gefällt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird das Salz gereinigt. Die Krystalle sind glasglänzend und gehören zum 1- und 1gliedrigen System. Sie sind in Wasser leicht löslich, schmecken bitter und reagiren gegen Lackmus neutral. In Weingeist und Aether ist das Salz nicht löslich. Bei 100° C. verliert es 5 Aeq. Wasser, das sechste entweicht nicht ohne anfangende Zersetzung des Salzes.

Das saure Kalisalz, $KO \, . \, HO \, . \, C_8H_2N_2O_8$, wird wie das neutrale erhalten, nur dass man einen Ueberschuss von Alloxan anwendet. Man mischt 3 bis 4 Thle. Alloxanlösung mit 1 Thl. Kalilauge und setzt dann einen Ueberschuss von Alkohol hinzu, worauf sich das Salz sogleich als weisses, krystallinisches Pulver absetzt. Aus der Mutterlauge erhält man durch Sättigen mit Kali noch eine Krystallisation von neutralem Salz. Das saure Salz ist ein weisses, körniges Pulver. In Wasser ist es ziemlich schwer löslich; die Lösung giebt beim Verdunsten eine gummiähnliche Masse, die erst später krystallinisch wird. Das Salz reagirt stark sauer und wird an der Luft roth, besonders beim Trocknen. Es löst sich ein wenig in wässerigem Weingeist, und wird daher aus der Lösung in Wasser durch Weingeist nur unvollständig gefällt.

Alloxansaurer Kalk, neutraler: $2\,CaO.C_8H_2N_2O_8 + 10\,HO$. Dieses Salz kann durch Fällen von Chlorcalcium mit alloxansaurem Kali erhalten, oder direct aus dem Alloxan durch Einwirkung von Kalk dargestellt werden. Man behandelt wässeriges Alloxan mit Chlorcalcium und setzt dann Kali zu, in ähnlicher Weise wie es beim Barytsalz angegeben ist, oder man fällt eine concentrirte Lösung von alloxansaurem Kali mit Chlorcalcium; das Salz scheidet sich als weisses körniges Pulver ab; oder wenn die Flüssigkeit verdünnt ist, bilden sich kleine stark glänzende Prismen. Das Salz ist leichter in Wasser löslich als das Barytsalz, in Weingeist ist es nicht löslich, und wird durch Weingeist aus der wässerigen Lösung gefällt. Es verliert bei 100° C. sein Krystallwasser.

Saurer alloxansaurer Kalk kann wie das entsprechende Barytsalz durch Fällen des sauren Ammoniaksalzes, oder direct aus Alloxan durch Einwirkung von saurem kohlensauren Kalk dargestellt werden. Hierbei bilden sich Salze mit verschiedenen Mengen Krystallwasser.

a) $\left.\begin{matrix}CaO\\HO\end{matrix}\right\}C_8H_2N_2O_8 + 6HO$. Man versetzt eine saure Alloxanlösung, und hier kann besonders die saure Mutterlauge von Darstellung des Alloxans aus Harnsäure mit Salpetersäure angewendet werden, mit viel überschüssigem kohlensauren Kalk und rührt häufig das Gemenge, worauf sich bald der alloxansaure Kalk ausscheidet, theils als Niederschlag, theils auf der schaumigen Oberfläche der Flüssigkeit zum Theil in krystallinischen Krusten, theils in deutlich ausgebildeten Krystallen. Das Salz lässt sich durch Schlämmen leicht von dem beigemengten kohlensauren Kalk trennen, es wird dann in heissem, nicht ganz siedendem Wasser gelöst; aus dem Filtrat krystallisirt es schnell wieder.

Das Salz bildet krystallinische Krusten, oder gut ausgebildete vollkommen durchsichtige, schiefe sechsseitige Säulen, an denen zwei Flächen sehr wenig hervortreten, so dass sie wie spitze Rhomboëder erscheinen. Das Salz verliert an trockener Luft etwas Wasser und wird dadurch undurchsichtig; über Schwefelsäure wird es milchweiss und verliert 1 Aeq. Wasser, erst bei 100° C. gehen die anderen 5 Aeq. Krystallwasser fort und das Salz ist dann wasserfrei, $\left.\begin{matrix}CaO\\HO\end{matrix}\right\}C_8H_2, N_2O_8$. Das Salz ist etwas in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich; aus einer heiss gesättigten wässerigen Lösung scheidet es sich wieder in Krystallen ab, die aber nicht ganz durchsichtig sind, und dann nicht ganz 6, aber mehr als 5 Aeq. Krystallwasser enthalten (Städeler [1]).

b) $\left.\begin{matrix}CaO\\HO\end{matrix}\right\}C_8H_2N_2O_8 + 5HO$. Beim Mischen von saurem alloxansauren Ammoniak mit Chlorcalcium in concentrirten Lösungen scheidet sich dieses Salz als Krystallmehl ab; beim Verdampfen verdünnter Lösungen wird es in durchsichtigen glänzenden Säulen erhalten; es löst sich in 20 Thln. kaltem Wasser und wird durch Zusatz von Weingeist nicht gefällt. An der Luft verwittert es leicht, und über Schwefelsäure oder bei 100° C. getrocknet, ist es frei von Krystallwasser.

Alloxansaures Kobaltoxydul. Kohlensaures Kobaltoxydul in wässeriger Alloxansäure gelöst, giebt im Vacuum getrocknet eine klebrige Masse, die sich nach längerem Stehen in krystallinische Warzen verwandelt, welche beim Abspülen mit Wasser ein rosenrothes Krystallmehl geben; es ist ein Gemenge von neutralem und saurem Salz (20,6 Kobaltoxydul, 22,2 Kohlenstoff, 1,9 Wasserstoff).

Alloxansaures Kupferoxyd, neutrales: $2CuO . C_8H_2N_2O_8 + 8HO$. Ueberschüssiges, frisch gefälltes kohlensaures Kupferoxyd bildet mit Alloxansäure eine dunkelgrüne, saure Lösung, die nach einiger Zeit ein basisches Salz, $= 3CuO . C_8H_2N_2O_8 + HO$, als bläulichgrünes, nicht in Wasser lösliches Pulver in Menge absetzt. Die davon abfiltrirte Lösung trocknet zu einer schwarzgrünen amorphen Masse ein. Wird aber die ursprüngliche Lösung, wenn sie von kohlensaurem Kupferoxyd abfiltrirt ist, sogleich mit überschüssiger Alloxansäure ver-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 120.

setzt, so dass die Flüssigkeit eine hellblaue Farbe annimmt, und eine Probe derselben beim Verdampfen auf dem Uhrglase Krystalle giebt, so krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten nur das neutrale Salz in schön blauen, glänzenden Warzen. Es ist in 5 bis 6 Thln. Wasser löslich; beim Erhitzen wird die Lösung grün; durch Weingeist wird sie gefällt, nicht aber durch Alkalien. Das trockene Salz wird bei 100° C. grün, ohne wasserfrei zu werden.

Alloxansaure Magnesia, $2MgO . C_8H_2N_2O_8 + 10HO$, wird durch Vermischen der concentrirten Lösungen von neutralem alloxansauren Kali und Chlormagnesium erhalten. Nach einiger Zeit scheidet sich das Salz in feinen krystallinischen, aus seideglänzenden Warzen bestehenden Rinden aus. In Wasser ist es ziemlich löslich, weniger in Alkohol.

Alloxansaures Manganoxydul. Wird die Lösung eines Manganoxydulsalzes mit der von alloxansaurem Kali vermischt, so entsteht ein starker, weisser, flockiger Niederschlag, der an der Luft rasch braun wird und zerfliesst. Bei 100° C. in Wasserstoffgas getrocknet, erhält er sich nachher weiss. Aus der Analyse scheint hervorzugehen, dass er ein Gemenge von mesoxalsaurem Manganoxydul mit alloxansaurem Kali ist. Die Lösung von kohlensaurem Manganoxydul in wässeriger Alloxansäure giebt beim Abdampfen Krystallkörner, welche nicht weiter untersucht sind.

Alloxansaures Natron. Das Salz ist unkrystallisirbar, ausserordentlich löslich und zerfliesslich; aus seiner wässerigen Lösung wird es durch Alkohol als concentrirte Lösung gefällt, die über Schwefelsäure nicht krystallisirt, und bei 100° C. zu einem äusserst zerfliesslichen Gummi eintrocknet.

Alloxansaures Nickeloxydul, neutrales: $2NiO . C_8H_2N_2O_8 + 4HO$. Aus einer Lösung von frisch gefälltem kohlensauren Nickeloxydul in wässeriger Alloxansäure, welche beim Abdampfen ein klebriges, nicht krystallisirendes Gummi giebt, fällt überschüssiger Alkohol das neutrale Salz in grünen amorphen Flocken, welche mit Alkohol abgewaschen und nach dem Abpressen zwischen Papier schnell getrocknet werden. Das getrocknete Salz ist ein weisslich grünes Pulver, welches bei 100° C. getrocknet, noch 4 Aeq. Wasser enthält, und im trockenen Zustande sich nicht an der Luft verändert; es ist unlöslich in Alkohol und Aether, durch Wasser wird es zerlegt. Das feuchte Salz zerfliesst an der Luft schnell und trocknet dann zu einer durchsichtigen grünen, nicht mehr hygroskopischen Masse ein.

Basisches Salz: $3NiO . C_8H_2N_2O_8 + HO$. Das neutrale trockene Salz wird beim Behandeln mit Wasser zum grössten Theil gelöst, während etwas unlösliches Salz zurückbleibt; die Lösung giebt beim Eintrocknen ein durchsichtiges grünes, glasglänzendes basisches Salz, welches bei 100° C. getrocknet, die angegebene Zusammensetzung hat.

Alloxansaures Quecksilberoxyd, $2HgO . C_8H_2N_2O_8 + 6HO$, wird durch Auflösen des kohlensauren Salzes in Alloxansäure und Fällen mit Alkohol erhalten. Es ist ein voluminöses, glänzend weisses Pulver, in Wasser unlöslich. Die ursprüngliche Lösung zersetzt sich beim Erwärmen sehr leicht und scheidet ein schuppiges Oxydulsalz aus.

Alloxansaures Silberoxyd, $2AgO . C_8H_2N_2O_8$. Durch Fällung von salpetersaurem Silberoxyd mit neutralem Kalisalz erhalten, bildet

es einen weissen, nach dem Trocknen grauen Niederschlag, beim Erhitzen in der Flüssigkeit wird es zuerst gelb, dann nach einiger Zeit unter lebhaftem Aufbrausen schwarz. Beim Erhitzen für sich verpufft es weit unter der Glühhitze schwach; aus dem Rückstand entwickelt sich nachher noch viel Cyansäure.

Silberoxyd in überschüssiger Alloxansäure gelöst, giebt beim Verdunsten eine gummiartige Masse.

Alloxansaurer Strontian, $2\,SrO\,.\,C_8H_2N_2O_8 + 8\,HO$, wird auf dieselbe Weise wie das Barytsalz dargestellt. Er bildet kleine, durchsichtige Prismen, welche bei 120° C. alles Krystallwasser verlieren. Wahrscheinlich giebt es auch ein saures Salz.

Alloxansaures Zinkoxyd, basisches, $3\,ZnO\,.\,C_8H_2N_2O_8 + 8\,HO$. Man erhält es durch Uebergiessen von kohlensaurem Zinkoxyd mit wenig überschüssiger wässeriger Alloxansäure, wobei alle Kohlensäure ausgetrieben wird. Wird schwefelsaures oder essigsaures Zinkoxyd mit alloxansaurem Kali gefällt, so scheidet das Salz sich als dicker Niederschlag ab, der bei Zusatz von etwas Weingeist noch zunimmt. Das auf die eine oder andere Art gebildete Salz trocknet im Vacuum zu einer durchsichtigen, gesprungenen Masse, welche beim Zerreiben ein weisses Pulver giebt. In Wasser ist es wenig löslich. In Alloxansäure löst es sich zu einem sauren Salze, welches bei 110° C. alles Wasser abgiebt.

Saures Salz, $\left.\begin{matrix}ZnO\\HO\end{matrix}\right\}.\,C_8H_2N_2O_8 + 4\,HO$, wird durch Lösen von Zink, oder von neutralem Salz in der wässerigen Säure erhalten; beim freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit scheidet es sich als eine schleimige Masse aus, in welcher sich bald Krystallrinden bilden, die sich durch Abspülen von der zähen Mutterlauge reinigen lassen. Das Salz schmeckt rein süss ohne metallischen Nachgeschmack; in Wasser ist es ziemlich leicht löslich, Weingeist fällt die Lösung nicht.

(*Wr.*) *Fe.*

Alloxanschweflige Säure. Diese von Liebig und Wöhler beobachtete Säure, die noch ein näheres Studium erfordert, entsteht, wenn man eine Alloxanlösung kalt mit schwefliger Säure vermischt, deren Geruch hierbei verschwindet. Nach dem Concentriren im Wasserbade erhält man die Säure (?) in grossen, durchsichtigen, verwitternden Tafeln. Gregory erhielt durch Sättigen des obigen Gemisches mit Kali ein gut krystallisirtes Salz, welches auf 1 Aeq. Kali, 1 Aeq. Alloxan und 2 Aeq. schweflige Säure enthielt. Die gepaarte Säure daraus darzustellen, gelang ihm nicht. *Wr.*

Alloxantin, Uroxin von Fritzsche. Ein Zersetzungsproduct der Harnsäure, vielleicht von Prout schon beobachtet, jedoch eigentlich von Liebig und Wöhler[1]) (1838) entdeckt und zuerst rein dargestellt. Das bei 100° C. getrocknete Alloxantin ist $C_8H_5N_2O_{10}$; bei 200° C. getrocknet ist es, wie es scheint unzersetzt, $= C_8H_2N_2O_7$.

Es lässt sich seiner Zusammensetzung nach betrachten als eine Verbindung von Dialursäure ($C_8H_3N_2O_7$) mit Alloxan ($C_8H_4N_2O_{10}$) und Wasser ($3\,HO$).

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVI, S. 262.

Das Alloxantin steht in naher Beziehung zum Alloxan, von welchem es sich in der Zusammensetzung nur dadurch unterscheidet, dass es 1 Aeq. Wasserstoff mehr als dieses enthält; die Dialursäure enthält, wenn die Elemente von 2 Aeq. Wasser hinzutreten, hinwieder 1 Aeq. Wasserstoff mehr als das Alloxantin.

Die Eigenschaften des Alloxantins und seine Bildungsweise aus Alloxan durch Hinzutreten von 1 Aeq. Wasserstoff scheinen zu beweisen, dass der aufgenommene Wasserstoff als solcher und nicht als Wasser darin enthalten ist; dass daher die Bildung des Alloxantins aus Alloxan durch reducirende Mittel nicht, wie es anfangs schien, auf einer Desoxydation des Alloxans beruhe, wobei das sich bildende Wasser nicht abgeschieden, sondern in den neu entstehenden Körper mit aufgenommen werde. Welches auch der wahre Vorgang und die wirkliche innere Constitution dieser Körper sein mag, so viel ist gewiss, dass sie in derselben Beziehung zu einander stehen, wie Chinon und die Hydrochinone, wie blauer und farbloser Indigo. Was in dieser Gruppe von Körpern in Zukunft von dem einen als wahr erkannt wird, muss auch auf die übrigen angewandt werden. Uebrigens ist noch zu ermitteln übrig, ob nicht sowohl Alloxantin wie Alloxan Wasser als solches enthalten. Ein vorläufiger Versuch zeigte, dass bei 150⁰ bis 200⁰ C. aus dem Alloxantin 15 Procent, also ziemlich nahe 3 Aeq. Wasser weggehen und dass der Rückstand in Berührung mit Wasser seine ursprünglichen Eigenschaften wieder bekommt.

Es sind folgende Bildungsweisen des Alloxantins beobachtet worden:

1) In einer Alloxanlösung, durch welche ein schwacher elektrischer Strom geleitet wird, bekleidet sich der — Poldraht mit einer Krystallisation von Alloxantin, und es entwickelt sich hier keine Spur von Wasserstoffgas, während am + Poldraht Sauerstoffgas entweicht.

2) Stellt man in eine mit etwas Salzsäure versetzte Alloxanlösung blankes Zink, so wird alles Alloxan in Alloxantin verwandelt, welches sich krystallisirt ausscheidet.

3) Vermischt man eine Alloxanlösung mit Zinnchlorür, so wird Alloxantin krystallinisch gefällt.

4) Leitet man in eine Alloxanlösung Schwefelwasserstoffgas, so wird sie sogleich getrübt durch abgeschiedenen Schwefel, der sich allmälig in dicken Massen ansammelt, während gleich darauf Alloxantin in Menge sich abzuscheiden anfängt.

5) Dialursäure und Alloxan in Lösung mit einander vermischt, vereinigen sich zu Alloxantin.

6) Alloxan in concentrirter Lösung zum Sieden erhitzt, verwandelt sich in Kohlensäure, Parabansäure und Alloxantin. (Vergl. S. 543.)

7) Trägt man in erwärmte, sehr verdünnte Salpetersäure Harnsäure ein, so wird sie unter Entwickelung von Kohlensäure- und Stickgas zu gleichen Raumtheilen aufgelöst, und concentrirt man die mit Harnsäure ganz gesättigte Flüssigkeit durch gelindes Abdampfen, so krystallisirt daraus Alloxantin.

8) Beim Kochen von Uramil mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, oder beim Erhitzen von thionursaurem Ammoniak mit viel verdünnter Schwefelsäure bildet sich Alloxantin.

9) Endlich soll es sich noch bei der Zersetzung von Caffeïn durch Chlor bilden (Rochleder).

Zur Darstellung von Alloxantin aus Harnsäure wird 1 Thl. der-

selben mit 32 Thln. Wasser zum Sieden erhitzt, und allmälig verdünnte Salpetersäure hinzugesetzt, bis alle Harnsäure gelöst ist. Die Flüssigkeit wird auf $^2/_3$ ihres Volums abgedampft und bleibt dann einige Tage stehen, wobei das Alloxantin sich absetzt; durch Umkrystallisiren wird es rein erhalten.

Am leichtesten wird das Alloxantin aus dem Alloxan dargestellt durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff. Man wendet eine mässig concentrirte Alloxanlösung an und kühlt sie ab, damit so wenig wie möglich von dem gebildeten Alloxantin aufgelöst bleibt, welches durch die weitere Einwirkung des Gases in Dialursäure übergehen würde. Das gefällte Gemenge von Schwefel und Alloxantin wird dann mit der Flüssigkeit, erforderlichen Falles noch mit Zusatz von Wasser, zum Sieden erhitzt und die Lösung durch ein heiss gehaltenes Filtrum siedend heiss filtrirt. Die Krystallisation des Alloxantins beginnt sogleich beim Erkalten und es bleibt nur wenig aufgelöst.

Oder man leitet in die rohe Alloxanlösung, wie sie nach Schlieper's Verfahren mit chlorsaurem Kali erhalten wird, Schwefelwasserstoffgas; wie man denn auch alle Mutterlaugen von der Alloxanbereitung vortheilhaft zur Alloxantinbereitung benutzen kann. (S. Alloxan.)

Wird Alloxan mit mässig concentrirter Schwefelsäure einige Minuten gekocht, so trübt sich die Flüssigkeit und beim Erkalten krystallisirt Alloxantin. Dasselbe wird durch Behandeln des Alloxans mit Zink und Salzsäure erhalten, nur ist hierbei ein Ueberschuss der Säure zu vermeiden.

Auch dialursaures Ammoniak in einer grossen Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst und damit abgedampft, giebt Alloxantin, welches nach längerem Stehen der Flüssigkeit auskrystallisirt.

Das Alloxan ($C_8H_4N_2O_{10}$) muss 1 Aeq. Wasserstoff, die Dialursäure ($C_8H_4N_2O_8$) die Elemente von 2 Aeq. Wasser minus 1 Aeq. Wasserstoff, oder 1 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Sauerstoff aufnehmen, um in Alloxantin überzugehen.

Das Alloxantin bildet kleine farblose oder gelbliche durchsichtige meistens undeutliche Krystalle, deren Grundform eine schiefe rhombische Säule mit Winkeln von 105° ist; das aus dialursaurem Ammoniak dargestellte Alloxantin zeigt wesentlich abweichende Winkel, es ist daher dimorph. Es röthet Lackmus, ohne aber die Eigenschaften einer Säure zu haben. In kaltem Wasser ist das Alloxantin wenig löslich, viel mehr in siedendem, jedoch löst es sich hier nur langsam, und beim Erkalten krystallisirt es fast vollständig wieder heraus. Bei 100° C. bleibt es unverändert, bei 150° bis 200° C. verliert es 3 Aeq. Wasser, der dadurch erhaltene Körper $C_8H_2N_2O_7$ geht in Berührung mit Wasser wieder in unverändertes Alloxantin über. Bei höherer Temperatur wird es zersetzt.

In Wasser gelöst, verändert das Alloxantin sich nach längerer Zeit auch bei Abschluss der Luft (?), und die Lösung wird sauer, es bildet sich Alloxansäure (Gregory).

Das Alloxantin kann mit Leichtigkeit wieder in Alloxan zurückgeführt werden. In Lösung der Luft ausgesetzt, verwandelt es sich in Alloxan; noch rascher durch Behandeln mit Chlorwasser, oder mit wenigen Tropfen Salpetersäure. Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt die Alloxantinlösung einen schwarzen Niederschlag von metallischem (?) Silber; mit seleniger Säure versetzt, fällt fein vertheiltes rothes Selen

nieder, mit Osmiumsäure giebt sie einen schwarzen Niederschlag von metallischem (?) Osmium, mit Chinonlösung grünes Hydrochinon; hierbei geht das Alloxantin immer in Alloxan über.

Wird das Alloxantin in Lösung mit Silberoxyd erwärmt, so entweicht Kohlensäure und es bildet sich unter Reduction von einem Theil des Silberoxyds Alloxantin und oxalursaures Silberoxyd, $AgO . C_6H_3N_2O_7$, welches aus der Flüssigkeit herauskrystallisirt. Quecksilberoxyd wird ohne Gasentwickelung gelöst, unter Bildung eines Quecksilberoxydulsalzes wahrscheinlich von Alloxansäure.

Mit Salzsäure gekocht, verwandelt das Alloxantin sich in Allitursäure ($C_6H_3N_2O_4$).

Mit Bleihyperoxyd erwärmt, giebt das gelöste Alloxantin unter Entwickelung von Kohlensäure, kohlensaures Bleioxyd und Harnstoff.

Durch Alkalien wird das Alloxantin leicht zersetzt. Mit Barytwasser giebt es in Lösung einen voluminösen schön veilchenblauen Niederschlag, der besonders charakteristisch ist; seine Zusammensetzung ist nicht bekannt; beim Erhitzen wird er farblos und verschwindet zuletzt, indem sich alloxansaures und dialursaures Salz bildet.

Das trockene Alloxantin nimmt schon aus der Luft Ammoniak auf, und wird dadurch röthlich. Wird es bei gewöhnlicher Temperatur mit trockenem Ammoniakgas behandelt, so röthet es sich ziemlich stark, bei 100° C. mit trockenem Ammoniakgas gesättigt, wird es unter Abscheidung von Wasser zu braunrothem pulverigen Murexid (L. Gmelin).

Wenn die Lösung von Alloxantin in ausgekochtem Wasser mit Ammoniak versetzt und gekocht wird, bis sich keine rothe Farbe mehr zeigt, so bildet sich Uramil; die gelbe Mutterlauge davon abfiltrirt, scheidet an der Luft Krystalle von Murexid ab, und die Flüssigkeit gesteht zuletzt zu einer Gallerte von mykomelinsaurem Ammoniak.

Eine heisse Lösung von Alloxantin mit Ammoniak versetzt, wird purpurroth, beim weiteren Erhitzen oder längerem Hinstellen auch in der Kälte aber wieder farblos.

Wird die heisse Alloxantinlösung zuerst mit etwas Salpetersäure vermischt, um etwas Alloxan zu bilden, oder wird der Lösung Alloxan zugesetzt, so wird die Flüssigkeit auf Zusatz von Ammoniak tief purpurroth, und setzt beim Erkalten grünliche metallisch glänzende Krystalle von Murexid ab.

Lässt man eine kalt bereitete Auflösung von Alloxantin an der Luft langsam verdampfen, so wird Sauerstoff absorbirt, und es entsteht oxalursaures Ammoniak. Dasselbe Salz bildet sich beim Abdampfen der ammoniakalischen Lösung in gelinder Wärme, wenn der Rückstand, wiederholt in Ammoniak gelöst, abgedampft wird.

Wird Alloxantin in wässeriger Lösung mit heisser Salmiaklösung vermischt, so wird die Flüssigkeit purpurroth, trübt sich dann nach wenigen Augenblicken, indem die Auflösung heller wird, und sich ein Niederschlag in feinen röthlichen seideglänzenden Nadeln abscheidet; dieser Körper ist Uramil, $C_8H_5N_3O_6$. Die von den Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit enthält ausser Salmiak freie Salzsäure und Alloxan.

Eine kochende Lösung von Alloxantin wird durch Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel in Dialursäre ($HO . C_8H_3N_2O_7$) verwandelt.

Bei Versuchen mit Thieren fand sich, nachdem ihnen Alloxantin gegeben war, im Harn derselben reichlicher Harnstoff (Wöhler und Frerichs[1]). *Fe.*

Alloxantinamid. Berzelius[2]) nimmt an, dass das dialursaure Ammoniak (s. Dialursäure) ($NH_4O . C_8H_3N_2O_7$) eine Verbindung sei von gleichen Aequivalenten unverändertem Alloxantin ($C_8H_5N_2O_{10}$) und einem für sich nicht dargestellten Alloxantinamid, dessen Zusammensetzung $= C_8H_5N_2O_6 + 2NH_2$ sein würde. *Fe.*

Alluaudit s. Grüneisenerz.

Allyl von Wertheim, Acrene von Laurent, Acryl von Hofmann und Cahours. Das noch für sich nicht dargestellte Radical hat die Formel C_6H_5; es unterscheidet sich von Acetyl ($C_2H_3 . C_2$), wie von dem damit isomeren Vinyl (C_4H_3) durch ein Plus von C_2H_2; es hat wahrscheinlich eine dem Vinyl analoge Zusammensetzung und ist diesem vielleicht homolog; die bis jetzt bekannten beiderseitigen Verbindungen zeigen freilich gegen einander sehr unregelmässige Siedepunktsdifferenzen, die bei den wenigen vergleichbaren Verbindungen meistens 50° bis 60° C. betragen.

Wertheim zeigte zuerst, dass man ein solches Radical im Knoblauchöl anzunehmen habe; er zeigte dann, dass dasselbe Radical, wie Will vermuthet hatte, im Senföl enthalten sei. Berthelot's und Luca's Versuche mit dem aus dem Glycerin dargestellten Jodpropylen, sowie die gleichen unabhängig davon angestellten Versuche Zinin's machten es unzweifelhaft, dass das Propylen oder Metaceten ein Allylwasserstoff sei, wie Kolbe vermuthet hatte.

Endlich gelang es Hofmann und Cahours, den hierher gehörigen Alkohol darzustellen, so dass wir hier eine der Aethylreihe entsprechende Allylreihe haben. Die Allylverbindungen unterscheiden sich von den entsprechenden Aethylverbindungen nur dadurch, dass sie 2 Aeq. Kohlenstoff mehr enthalten. Hofmann und Cahours nennen den Alkohol Acrylalkohol, und danach entsprechend die übrigen Verbindungen; doch erscheint dieser Name weniger geeignet, weil das Acroleïn, das Aldehyd der Allylreihe, schon den Namen Acryloxydhydrat ($HO . C_6H_3O$) erhielt, welchen Hofmann und Cahours dem Allylalkohol ($HO . C_6H_5O$) jetzt geben, und weil überhaupt das Radical C_6H_3 oder $C_4H_3 . C_2$ den Namen Acryl erhalten hat, ein Radical, welches sich zum Allyl verhält wie das Acetyl zum Aethyl.

Das Allyl ist noch nicht isolirt dargestellt; der aus dem Allyljodür von Berthelot und de Luca abgeschiedene Kohlenwasserstoff, C_6H_5, hat freilich die Zusammensetzung des Allylradicals, kann aber nicht als dasselbe betrachtet werden, da es mit Jod und Brom wesentlich verschiedene Verbindungen bildet (siehe Allyljodür, Zersetzungen durch Natrium).

Wir kennen aus der Allylreihe bis jetzt folgende Verbindungen:

Allyloxyd $= C_6H_5O =$ Allyläther,
Allyloxydhydrat $= C_6H_5O . HO =$ Allylalkohol,

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 335. — [2]) Berzelius' Jahresber. Bd. XVIII, S. 578.

Allyloxydschwefelsäure $= HO\,.\,SO_3 + C_6H_5O\,.\,SO_3$,
Allyloxydverbindungen, neutrale = zusammengesetzte Allyläther,
Allylbioxyd (?) $= C_6H_5O_2$
Allylbromür $= C_6H_5Br$
Allylchlorür $= C_6H_5Cl$
Allyljodür $= C_6H_5I$
Allylrhodanür $= C_6H_5\,.\,CyS_2$ = Senföl,
Allylrhodanürbisulfhydrat $= C_6H_5\,.\,CyS_2 + 2\,.\,HS$ = Senföl-Schwefelwasserstoff, Allylsulfocarbaminsäure,
Allylsulfuret $= C_6H_5S$ = Knoblauchöl,
Allylwasserstoff $= C_6H_5H$ = Propylen,
Allylamin $= \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$
Allylharnstoff $= C_2\left.\begin{matrix}H_3\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N_2O_2$
Die entsprechende Schwefelverbindung
$= C_2\left.\begin{matrix}H_3\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N_2S_2$ = Thiosinamin,
Biallylharnstoff $= C_2\left.\begin{matrix}H_2\\2(C_6H_5)\end{matrix}\right\}N_2O_2$ = Sinapolin.

Der Wasserstoff des Allyls selbst kann auch Aequivalent für Aequivalent durch andere Elemente vertreten werden, er ist bis jetzt durch Brom und Chlor ersetzt worden, und so entstehen secundäre Radicale. Bromallyl, $C_6\left.\begin{matrix}H_4\\Br\end{matrix}\right\}$; Bibromallyl, $C_6\left.\begin{matrix}H_3\\Br_2\end{matrix}\right\}$ u. s. w.; oder Chlorallyl, $C_6\left.\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}$; Bichlorallyl $C_6\left.\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}$ u. s. w. (s. Allylbromür und Allylchlorür), zusammengesetzte Radicale, deren Verbindungen noch wenig bekannt sind. *Fe.*

Allyläther s. Allyloxyd.

Allyläthyloxyd (-amyloxyd) s. Allyloxyd.

Allylamin bildet sich nach Hofmann und Cahours bei der trockenen Destillation von Sinapolin, wobei neben Methylamin und Propylamin auch Allylamin entsteht, welches zwischen 180° und 190° C. übergeht; es scheint mit Platinchlorid kein gut krystallisirbares Salz zu geben. *Fe.*

Allylbioxyd nennt Hlasiwetz ein Product, welches er bei fortgesetzter Behandlung des Senföls mit Natronlauge erhielt (s. Allylrhodanür, Verwandlungen).

Allylbromide. Brom wirkt auf Allylwasserstoff in ganz ähnlicher Weise ein, wie auf Vinylwasserstoff, Naphtylwasserstoff u. s. w., es verbindet sich zuerst mit dem ausserhalb des Radicals stehenden Wasserstoff, und zugleich mit dem Allyl, so dass ein Allylbromür-Bromwasserstoff entsteht. Bei weiterer Einwirkung des Broms tritt dann Brom auch in das Radical selbst ein, indem es den Wasserstoff Aequivalent für Aequivalent eliminirt. Die verschieden hierbei erhal-

tenen Producte, Verbindungen von Bromallylbromür mit Bromwasserstoff, geben beim Behandeln mit Alkali Bromallylbromüre.

Allylbromür.

Propionylbromid. Diese Verbindung ist von Reynolds zuerst dargestellt, ihre Zusammensetzung giebt die Formel C_6H_5 . Br. Dieser Körper wird aus seiner Verbindung mit Bromwasserstoff, dem Allylbromür-Bromwasserstoff (s. u.), durch Behandeln mit einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat dargestellt; man destillirt das Gemenge; in der Retorte scheidet sich Bromkalium ab, aus dem Destillat setzt sich nach dem Zufügen von Wasser das Allylbromür als ein leicht bewegliches, sehr flüchtiges Liquidum ab, welches eigenthümlich nach faulen Fischen riecht. Wird die Flüssigkeit nach dem Trocknen mittelst Chlorcalcium über Aetzkalk destillirt, so steigt der Siedepunkt langsam, aber ziemlich gleichmässig von 40° bis 70° C. Durch öfter wiederholte Behandlung des Destillats mit alkoholischer Kalilauge wird der Siedepunkt noch unbeständiger. Zwischen 45° und 56° C. geht reines Allylbromür über (nach Cahours siedet diese Verbindung, deren specifisches Gewicht 1,47 ist, bei 62° C.). Was bei höherer Temperatur übergeht, ist reicher an Kohlenstoff und Wasserstoff, und zwar nimmt der Gehalt hiervon in dem Maasse zu, als der Siedpunkt steigt. Wie Reynolds vermuthet, bewirkt die längere Einwirkung des Alkalis eine theilweise Zersetzung, wobei sich neben dem Allylbromid auch Allyloxyd (C_6H_5O), oder vielleicht ein Allyloxybromid $C_6H_5Br + C_6H_5O$ bildet.

Das Allylbromür setzt sich wie das entsprechende Jodür bei der Behandlung mit Schwefelcyankalium damit um in Bromkalium und Senföl (Dusart).

Allylbromür-Bromwasserstoff.

Brompropylen wurde von Reynolds dargestellt und untersucht; seine Formel ist C_6H_5 . $Br + HBr$. Es bildet sich, wenn man Brom allmälig zu Propylengas bringt; leitet man umgekehrt den Allylwasserstoff in Brom, so bilden sich sogleich Bromallylverbindungen. Man setzt zu dem Propylengas Brom sehr allmälig und immer in einzelnen Tropfen hinzu unter öfterem Schütteln, bis das Brom nicht mehr entfärbt wird. Das rohe ölige Product wird mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet, und dann durch wiederholte Destillation über Aetzkalk gereinigt, wobei es bei 136° C. anfängt zu sieden; das bei 143° C. übergehende Destillat, welches den grössten Theil ausmacht, wird als das reinere Product für sich aufgefangen.

Das Brompropylen ist ein farbloses Oel von ätherartigem und zugleich knoblauchartigem Geruch, ähnlich der entsprechenden Vinylverbindung (Oel des ölbildenden Gases), sein specif. Gewicht ist 1,7; es lässt sich mit Alkohol und Aether mischen; bei — 20° C. wird es noch nicht fest; bei 148° C. siedet es; das specif. Gewicht des Dampfes ist zu 7,3 gefunden (7,0 berechnet).

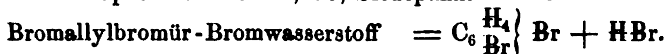
Bromallylbromüre.

Durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf Allylwasserstoff bilden sich Bromallylbromüre in Verbindung mit Bromwasserstoff; durch

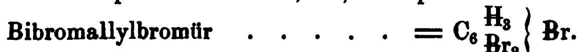
Destillation dieser Verbindungen mit alkoholischer Kalilösung findet eine Zersetzung statt: der Bromwasserstoff wird den Verbindungen entzogen, und die Bromallylbromüre abgeschieden. Cahours [1]) hat diese verschiedenen Verbindungen in der angegebenen Weise dargestellt, er giebt von denselben nur die Zusammensetzung, die specifischen Gewichte und die Siedepunkte an. Diese sind folgende:


Bromallylbromür . . . . $= C_6 \left.\begin{matrix} H_4 \\ Br \end{matrix}\right\} Br$.

Specif. Gewicht 1,950, Siedepunkt 120° C.

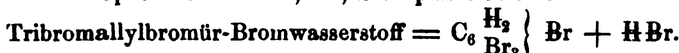

Bromallylbromür-Bromwasserstoff $= C_6 \left.\begin{matrix} H_4 \\ Br \end{matrix}\right\} Br + HBr$.

Specif. Gewicht 2,336, Siedepunkt 192° C.


Bibromallylbromür . . . . . . $= C_6 \left.\begin{matrix} H_3 \\ Br_2 \end{matrix}\right\} Br$.


Bibromallylbromür-Bromwasserstoff $= C_6 \left.\begin{matrix} H_3 \\ Br_2 \end{matrix}\right\} Br + HBr$.

Specif. Gewicht 2,469, Siedepunkt 226° C.


Tribromallylbromür-Bromwasserstoff $= C_6 \left.\begin{matrix} H_2 \\ Br_3 \end{matrix}\right\} Br + HBr$.

Specif. Gewicht 2,601, Siedepunkt 255° C. *Fe.*

Allylchloride. Chlor zeigt bei seiner Einwirkung auf Allylwasserstoff ganz dieselben Erscheinungen, wie auf ähnliche Verbindungen; es entzieht ihm Wasserstoff und bildet Chlorwasserstoff; hierbei wird zuerst der ausserhalb des Radicals stehende Wasserstoff entzogen, indem zugleich Chlor an seine Stelle tritt. Bei weiterer Einwirkung des Chlors tritt dasselbe Aequivalent für Aequivalent an die Stelle des Wasserstoffs im Radical. Es entstehen so zuerst Allylchlorür, später Chlorallylchlorüre, welche statt des Allyls, C_6H_5, ein chlorhaltendes secundäres Radical, $C_6 \left.\begin{matrix} H_{5-n} \\ Cl_n \end{matrix}\right\}$ enthalten. Alle diese Verbindungen bleiben mit 1 Aeq. Chlorwasserstoff verbunden. Bei der Destillation dieser Verbindungen mit alkoholischer Kalilauge wird die Salzsäure abgeschieden, und so die freien Allylchlorüre erhalten.

Allylchlorür.

Tritylène chloré. Dieses Product wird nach Cahours [2]) aus der Chlorwasserstoffverbindung abgeschieden durch Behandlung mit Kalilauge, seine Zusammensetzung ist $C_6H_5 . Cl$; 1 Aeq. soll 4 Volumen Dampf entsprechen. Näher beschrieben ist dieser Körper nicht.

Der in dem Allylsulfuret durch Platinchlorid oder Quecksilberchlorid entstandene Niederschlag enthält ein Doppelsalz von Allyl-Metallsulfuret mit Allyl-Metallchlorid, aus welchem das Allylchlorid aber noch nicht abgeschieden ist (s. Allyl-Metallsulfurete).

Allylchlorür-Chlorwasserstoff.

Chlorure de tritylène. Diese Verbindung ist von Reynolds [3]) dargestellt und als Chlorpropylen bezeichnet; ihre Zusammensetzung

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXI, p. 291. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 282. — [2]) Literatur siehe bei Bromallylbromüre. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVII, S. 124.

ist C_6H_5 . Gl + HGl. Sie bildet sich, wenn man Chlorgas und Propylengas zusammentreten lässt; am besten wendet man hierbei einen Kolben an, wie er zur Darstellung des Oels des ölbildenden Gases verwendet wird (s. S. 298, Fig. 33). Die Vereinigung geht unter Wärmeentwickelung vor sich, und die neue Verbindung sammelt sich als eine schwere ölartige Flüssigkeit. Sie wird mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und dann wiederholt über Aetzkalk destillirt. Sie hat einen ziemlich constanten Siedepunkt von 100° bis 103° C., nach Cahours bei 104° C., ihr specif. Gewicht = 1,151. Alkoholische Kalilauge zersetzt sie und bildet Allylchlorür (s. d.).

Chlorallylchlorüre

entstehen, verbunden mit Chlorwasserstoff, bei fortgesetzter Einwirkung des Chlors auf Allylchlorür - Chlorwasserstoff. Cahours hat allerdings die Zusammensetzung, das specifische Gewicht und den Siedepunkt vieler dieser Substitutionsproducte gegeben, aber ohne alle nähere Beschreibung der weiteren physikalischen und chemischen Eigenschaften. Die von Cahours angeführten Verbindungen sind folgende:

Chlorallylchlorür . . . . $C_6 \left.\begin{matrix} H_4 \\ Gl \end{matrix}\right\}$ Gl.

Chlorallylchlorür-Chlorwasserstoff . $C_6 \left.\begin{matrix} H_4 \\ Gl \end{matrix}\right\}$ Gl . HGl.

Specif. Gewicht 1,347. Siedepunkt 170° C.

Bichlorallylchlorür . . . . $C_6 \left.\begin{matrix} H_3 \\ Gl_2 \end{matrix}\right\}$ Gl.

Bichlorallylchlorür-Chlorwasserstoff . $C_6 \left.\begin{matrix} H_3 \\ Gl_2 \end{matrix}\right\}$ Gl . HGl.

Specif. Gewicht 1,548. Siedepunkt 195° bis 200° C.

Trichlorallylchlorür . . . . $C_6 \left.\begin{matrix} H_2 \\ Gl_3 \end{matrix}\right\}$ Gl.

Trichlorallylchlorür-Chlorwasserstoff $C_6 \left.\begin{matrix} H_2 \\ Gl_3 \end{matrix}\right\}$ Gl . HGl.

Siedepunkt 220° bis 225° C.

Tetrachlorallylchlorür . . . . . . $C_6 \left.\begin{matrix} H \\ Gl_4 \end{matrix}\right\}$ Gl.

Tetrachlorallylchlorür-Chlorwasserstoff $C_6 \left.\begin{matrix} H \\ Gl_4 \end{matrix}\right\}$ Gl . HGl.

Specif. Gewicht 1,626. Siedepunkt 240° bis 245° C.

Pentachlorallylchlorür C_6Gl_5 . Gl. Ob diese Verbindung mit dem Kohlenchlorid C_4Gl_4 identisch oder nur isomer ist, ist nicht untersucht worden.

Pentachlorallylchlorür-Chlorwasserstoff C_6Gl_5 . Gl + HGl.

Specif. Gewicht 1,731. Siedepunkt 260° C.

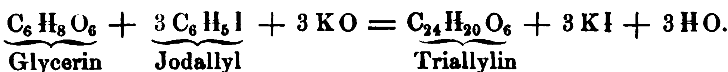
Pentachlorallylchlorid (?) C_6Gl_5 . Gl_3. Specif. Gewicht 1,860. Siedepunkt 280° C.

Fe.

Allylharnstoff. Harnstoff, in welchem 1 oder 2 Aeq. Wasserstoff durch 1 oder 2 Aeq. Allyl vertreten sind, Allylharnstoff und Biallylharnstoff (Sinapolin), bildet sich bei der Einwirkung von Wasser oder Kali, oder von wässerigem Ammoniak auf cyansaures Allyloxyd (s. Allyloxydverbindungen).

Fe.

Allylin nennen Berthelot[1]) und de Luca die Verbindung von Allyloxyd mit Lipyloxyd; sie haben bis jetzt eine Verbindung von 3 Aeq. Allyloxyd mit 1 Aeq. Lipyloxyd dargestellt, die sie daher Triallylin nennen; ihre Zusammensetzung ist $C_{24}H_{20}O_6 = C_6H_4O_2 + 3\,C_6H_5O + HO$ oder $C_6H_3O + 3\,C_6H_5O + 2\,HO$. Dieser Körper entsteht bei Einwirkung von Allyljodid auf Glycerin bei Einwirkung von Kalihydrat.

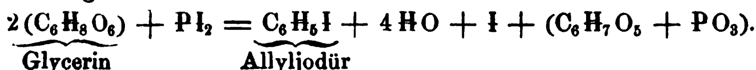


$$\underbrace{C_6H_8O_6}_{\text{Glycerin}} + \underbrace{3\,C_6H_5I}_{\text{Jodallyl}} + 3\,KO = \underbrace{C_{24}H_{20}O_6}_{\text{Triallylin}} + 3\,KI + 3\,HO.$$

Das Product ist ein flüssiger Körper von unangenehmem Geruch, es ist in Aether löslich; bei 232° C. verflüchtigt es sich. Näher ist der Körper noch nicht beschrieben. *Fe.*

Allyljodür, Jodpropylen, Jodpropylenyl (*Propylen jodé*). Dieser Jodallyläther ist (1854) von Berthelot und Luca[2]) entdeckt. Seine Formel ist C_6H_5I. Es unterliegt keinem Zweifel, dass das hier mit Jod verbundene Radical wirklich Allyl sei, da es z. B., durch Rhodan ersetzt, Allylrhodanür oder Senföl bildet.

Das Jodpropylen wird durch Zersetzung des Glycerins beim Erhitzen mit Phosphorjodür, PI_2, dargestellt; es wird hierbei aus dem Glycerin Wasser abgeschieden und ihm zugleich durch den Phosphor Sauerstoff entzogen, wodurch Allyl entsteht, welches sich mit einem Theil Jod verbindet, während ein anderer Theil des Jods theils frei wird, theils in anderen Verbindungen in der Flüssigkeit bleibt. Der bei dieser Einwirkung stattfindende Process ist in seinen einzelnen Theilen durchaus nicht vollständig erklärt; Berthelot und Luca geben an, dass bei Anwendung wechselnder Mengen Glycerin auf 1 Aeq. Jodphosphor sich 1 Aeq. Allyljodür und 4 Aeq. Wasser bilden, und sie glauben, dass der Vorgang bei der Zersetzung sich durch folgende Gleichung veranschaulichen lasse:



$$2\underbrace{(C_6H_8O_6)}_{\text{Glycerin}} + PI_2 = \underbrace{C_6H_5I}_{\text{Allyljodür}} + 4\,HO + I + (C_6H_7O_5 + PO_3).$$

Die durch Reduction des Glycerins entstandene Sauerstoffverbindung des Phosphors soll mit dem Glycerin theils verbunden, theils gemengt sein.

Man stellt nun das Allyljodür dar, indem man gleiche Theile syrupsdickes Glycerin und Phosphorjodür (durch Auflösen von 1 Thl. Phosphor und 8 Thln. Jod in Schwefelkohlenstoff, und Abdampfen der Lösung in einem Strom von Kohlensäure erhalten) in einer tubulirten Retorte, welche mit einer gut abgekühlten Vorlage verbunden ist, mischt und im Anfange gelinde erwärmt zur Einleitung der Reaction. Es destilliren hierbei etwa 60 Proc. vom angewandten Jodphosphor an Jodpropylen über. Ausser dem Jodür bildet sich von flüchtigen Producten etwas Allylwasserstoff, doch in verhältnissmässig geringerer Menge, und wohl nur als secundäres Zersetzungsproduct (s. Allylwasserstoff); der in der Retorte bleibende Rückstand enthält Sauer-

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XLII, p. 234. — [2]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXIX, p. 745. Annal. de chim. et phys. [3.] T. XLIII, p. 257. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 306. Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 193.

stoffverbindungen des Phosphors, eine jodhaltende organische Verbindung und unzersetztes Glycerin. Werden auf 1 Thl. (1 Aeq.) Jodphosphor nur 0,64 Thle. (2 Aeq.) Glycerin genommen, so ist der in der Retorte bleibende Rückstand eine schwarze unlösliche, nicht flüchtige Masse.

Das nach dem beschriebenen Verfahren erhaltene Jodpropylen wird rectificirt, und dabei das bei 101° C. übergehende für sich aufgesammelt.

Das reine Allyljodür ist eine farblose Flüssigkeit von zuerst ätherartigem, hintennach lauchartigem Geruch; sein specif. Gewicht = 1,789 bei 16° C., es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol oder Aether.

Das Allyljodür hat mit Jod noch nicht zu einem höheren Jodür verbunden werden können, es verbindet sich mit Jodwasserstoff und zu einer Doppelverbindung, dem

Allyljodür-Jodwasserstoff (*Jodure de propylène*), dessen Zusammensetzung $C_6H_6I_2$ ist oder $= C_6H_5 . I + HI$; es wird nach Berthelot und Luca dargestellt, indem man Jod in einen mit Allylwasserstoff gefüllten Glasballon bringt, und diesen eine Stunde lang dem directen Sonnenlicht aussetzt, oder einige Zeit auf 50° bis 60° C. erwärmt. Es entsteht eine Flüssigkeit, welche durch Schütteln mit etwas Kali gereinigt wird; sie ist dann farblos, hat einen ätherartigen Geruch, und zeigt anfangs einen süssen, nachher einen stechenden Geschmack; sie hat bei 18°,5 C. ein specif. Gewicht von 2,490; sie bleibt bei — 10° C. noch flüssig. Die Flüssigkeit färbt sich bald an der Luft namentlich unter Einfluss des Lichts, sie wirkt dann besonders reizend auf die Augen. Sie verliert beim Erhitzen Jod; mit Kali und Weingeist erhitzt, wird sie zerlegt, wobei sich Allylwasserstoffgas entwickelt, zugleich aber einige Tropfen einer flüchtigen, wahrscheinlich sauerstoffhaltenden Verbindung entstehen (Berthelot und Luca).

Verwandlungen des Allyljodürs. Die Metamorphosen des Jodallyls durch Einwirkung anderer Stoffe sind hauptsächlich von Berthelot und Luca, zum Theil von Zinin, einige von Hofmann und Cahours untersucht.

Salpetersäure wirkt augenblicklich zersetzend auf Allyljodür und scheidet Jod ab.

Concentrirte Schwefelsäure zeigt bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung, beim Erhitzen wird die Masse verkohlt, und zugleich entwickelt sich etwas Allylwasserstoffgas.

Wasserstoffgas wirkt im Entstehungsmoment in gelinder Wärme auf Allyljodür reducirend; bringt man dasselbe in einem Wasserstoffentwickelungsapparat mit Zink und Schwefelsäure zusammen, so entwickelt sich beim gelinden Erwärmen Allylwasserstoff gemengt mit reinem Wasserstoff.

Aehnlich zersetzend wirkt Quecksilber bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure, oder besser bei Zusatz concentrirter Salzsäure; es bildet sich Allylwasserstoff (s. d.) neben Chlorür und Jodür von Quecksilber.

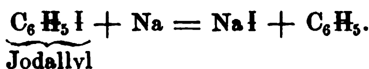
Bringt man metallisches Quecksilber für sich mit Allyljodür zusammen, besonders mit solchem, welches etwas Jod gelöst enthält, so bildet sich beim Schütteln schnell eine gelbe krystallinische Masse, aus welcher beim Behandeln mit heissem Alkohol oder Aether

Quecksilberallyljodür [1]) (Jod-Hydrargyropropylenyl von Zinin) gelöst wird, welches beim Erkalten des Filtrats herauskrystallisirt. Seine Zusammensetzung = $C_6H_5 . Hg_2I$. Es bildet weisse silberglänzende Schuppen, die sich aber am Licht, besonders beim Trocknen schon etwas gelblich färben; sie lösen sich nicht in Wasser, und nur schwierig in kaltem Alkohol, leichter in heissem Weingeist oder Aether. Die Verbindung sublimirt schon bei 100° C. in weissen glänzenden rhombischen Tafeln; bei 135° C. schmilzt sie und gesteht beim Erkalten zu einer gelben krystallinischen Masse, welche beim stärkeren Erhitzen sich zersetzt, indem ein gelbes Sublimat entsteht und ein kohliger Rückstand bleibt.

Aus der Lösung des Quecksilber-Allyljodürs in Weingeist scheidet sich auf Zusatz von Silberoxyd Jodsilber ab; die Flüssigkeit enthält dann wahrscheinlich Quecksilberallyloxyd, und hinterlässt beim Abdampfen eine dicke syrupartige, in Wasser lösliche und sehr alkalische Masse, welche sich beim stärkeren Erhitzen verflüchtigt unter Verbreitung eines eigenthümlichen, an Angelikawurzel und zugleich an Knoblauch erinnernden Geruchs; durch Säuren wird die alkalische Lösung neutralisirt und bildet damit Salze.

Aus der alkoholischen Lösung des Quecksilberallyljodürs fällt salpetersaures Silberoxyd alles Jod; die dabei entstehende Verbindung ist noch nicht weiter untersucht.

Natrium [2]) zersetzt das Jodallyl leicht, und zwar zerfällt es hierbei einfach in Jodnatrium und einen Kohlenwasserstoff:



$$\underbrace{C_6H_5I}_{\text{Jodallyl}} + Na = NaI + C_6H_5.$$

Der Kohlenwasserstoff hat die Zusammensetzung wie das Allyl, C_6H_5; seinen Eigenschaften und seinem Verhalten nach scheint es aber nicht dieses Radical zu sein, sondern ist wohl nur mit demselben isomer.

Der flüssige Kohlenwasserstoff, C_6H_5, hat einen eigenthümlichen ätherartigen, aber zugleich durchdringenden meerrettigartigen Geruch; sein specif. Gewicht = 0,684 bei 14° C.; er kocht bei 59° C., das specifische Gewicht seines Dampfes ist 2,92, was einer Verdichtung auf 2 Vol. entspricht (berechnet = 2,89).

Der Kohlenwasserstoff mischt sich mit Schwefelsäure unter Wärmeentwickelung; werden beide langsam gemischt, so dass die Masse sich nicht erhitzt, so färbt sich das Gemenge kaum; doch findet hierbei eine Zersetzung statt, denn nach einigen Stunden scheidet sich ein grosser Theil des Kohlenwasserstoffs, aber verändert auf der Flüssigkeit schwimmend, ab.

Durch rauchende Salpetersäure wird der Kohlenwasserstoff in eine neutrale, in Aether lösliche Flüssigkeit verwandelt.

Trockenes Salzsäuregas wird nicht merkbar absorbirt.

Das Verhalten des Kohlenwasserstoffs gegen die Halogene, die Verbindungen, welche hier entstehen, zeigen, dass er nicht Allyl ist.

Er verbindet sich mit Chlor unter Entwickelung von Salzsäure zu einer Flüssigkeit, welche schwerer ist als Wasser.

Mit Brom verbindet er sich augenblicklich unter Wärmeentwicke-

[1]) Bullet. de l'acad. St. Peterb. T. XIII, p. 360. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVI, S. 361. — [2]) Compt. rend. de l'acad. T. XLII, p. 234.

lung; wird Brom so lange zugesetzt, bis die Flüssigkeit sich anfängt zu färben und Bromwasserstoff sich zu entwickeln beginnt, und wird die Lösung dann mit Kali behandelt, so bildet sich eine krystallisirbare Verbindung $C_6H_5Br_2$, welche sich leicht in Aether löst, bei 370° C. schmilzt, und bei höherer Temperatur sich ohne Zersetzung verflüchtigt.

Werden in 1 Thl. des Kohlenwasserstoffs 6 bis 7 Thle. Jod bei gelinder Wärme gelöst, so erstarrt die Masse in wenigen Minuten; mit wässeriger Kalilauge zerrieben und aus Aether umkrystallisirt, wird die neue Jodverbindung rein erhalten; ihre Zusammensetzung ist $C_6H_5I_2$. Diese Verbindung bildet sich auch bei Anwendung von weniger Jod, nur bleibt hierbei ein Theil des Kohlenwasserstoffs unverbunden. Sie wird beim Kochen mit wässeriger Kalilauge nur wenig zersetzt, es bilden sich Spuren eines brennbaren Gases; beim Kochen mit weingeistiger Kalilauge wird sie dagegen vollständig zerlegt.

Beim Behandeln der Jodverbindung mit Quecksilber und concentrirter Salzsäure findet selbst beim Erhitzen nur eine schwache Einwirkung statt, und es entwickelt sich kaum merkbar Gas. Bei der trockenen Destillation bildet sich freies Jod und eine neutrale Flüssigkeit, welche aber nicht Allyljodür, C_6H_5I, ist.

Es ist bis jetzt nicht gelungen, aus dem Kohlenwasserstoff, C_6H_5, Allylbromür oder Allyljodür darzustellen, oder die daraus erhaltenen Jod- und Bromverbindungen in Allylverbindungen überzuführen.

Ammoniak zersetzt das Allyljodür und bildet jodwasserstoffsaures Propylamin oder eine damit isomere Verbindung. Mit wässerigem Ammoniak 40 Stunden auf 100° C. erhitzt, löst das Jodallyl sich unter Zersetzung, während auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich nur ein ölartiges Häutchen abscheidet, welches vom Allyljodür verschieden ist, aber nicht weiter untersucht ward. Wird die ammoniakalische Flüssigkeit mit Kalilauge destillirt, so bildet sich eine flüchtige, nach Ammoniak und nach Seefischen riechende Base, welche sich in Wasser löst. Diese Base bildet mit Chlorwasserstoff ein in absolutem Alkohol lösliches Salz, welches sich mit Platinchlorid zu einem in siedendem Wasser löslichen und in gelben Nadeln krystallisirenden Salz verbindet; seine Zusammensetzung ist $C_6H_9N . HCl + PtCl_2$; d. i. die Zusammensetzung des chlorwasserstoffsauren Propylamin-Platinchlorids. Ob das Doppelsalz mit diesem identisch oder nur isomer ist, wurde nicht entschieden.

Beim schwachen Erhitzen des Doppelsalzes mit Kali bildet sich plötzlich ein entzündliches, nach Ammoniak und zugleich nach Seefischen riechendes Gas, welches theils in Gasform, theils als wässerige Flüssigkeit übergeht.

Wird die beim Behandeln des Jodallyls mit Ammoniak nach der Destillation mit Kali erhaltene alkalische Flüssigkeit mit etwas überschüssiger Salzsäure versetzt und im Wasserbade eingedampft, so scheidet sich beim Erkalten eine Verbindung in langen violettschwarzen Nadeln ab; die Verbindung ward nicht rein erhalten, sie enthält Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Jod, und etwas Sauerstoff (2 Analysen gaben 26,0 und 23,0 Kohlenstoff; 4,1 und 2,4 Wasserstoff; 1,5 und 0,8 Stickstoff und 61,6 und 69,8 Jod); beim Erhitzen schmilzt sie und zersetzt sich unter Entwickelung von entzündlichen Dämpfen, Abscheidung von Jod und Zurücklassung von Kohle. Die Krystalle sind in Wasser unlöslich, sie lösen sich nur wenig in heisser Jodkalium-

lösung, in absolutem Alkohol oder Aether, sowie in Schwefelkohlenstoff sind sie kaum löslich.

Eine weingeistige Kalilösung zersetzt bei 100° C. das Allyljodür, indem sich einerseits Jodkalium und andererseits Allyläthyloxyd = $C_6H_5O + C_4H_5O$ bildet.

Kalihydrat und Amylalkohol zerlegen beim Erwärmen das Jodallyl unter Bildung von Allylamyloxyd = $C_6H_5O + C_{10}H_{11}O$.

Lässt man Kalihydrat und Glycerin auf Jodallyl einwirken, so entsteht ein Triallylin = $3C_6H_5O + C_6H_4O_2 + HO$ (s. Allylin).

Rhodankalium setzt sich mit dem Allyljodür leicht um in Allylrhodanür oder Senföl und Rhodankalium. Diese Umsetzung erfolgt bei der Destillation beider Körper mit einander in alkoholischer Lösung; aus dem Destillat scheidet sich bei Zusatz von Wasser Senföl aus (Zinin [1]). Oder man erhitzt äquivalente Mengen von Jodallyl und Schwefelcyankalium nach Zusatz von etwas Wasser in einer zugeschmolzenen Glasröhre einige Stunden auf 100° C.; aus dieser Masse scheidet sich auf Zusatz von Wasser das Senföl auf der Salzlösung schwimmend ab (Berthelot und Luca [2]).

Mit trockenem Quecksilberoxyd auf 100° C. erhitzt, zersetzt das Jodallyl sich zu Quecksilberjodid und Allyloxyd, C_6H_5O.

Viele Silberoxydsalze, benzoësaures, oxalsaures, essigsaures Silberoxyd u. s. w. setzen sich, mit Jodallyl erhitzt, damit um in Jodsilber und die entsprechenden Allyloxydsalze oder Allyläther (s. Allyloxydverbindungen); durch welches Mittel es leicht ist, die verschiedenen Allyloxydverbindungen oder zusammengesetzten Allyläther darzustellen.

Fe.

Allyloxyd, Allyläther. Acryläther von Hofmann und Cahours. Es hat die Formel C_6H_5O oder $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O_2$, und ist also polymer mit dem Mesityloxyd ($C_{12}H_{10}O_2$ oder $C_{18}H_{15}O_3$) und isomer mit dem Metaceton Fremy's (s. d. Art.). Dieser Aether ist von Wertheim [3]) (1844) im Knoblauchöl zuerst nachgewiesen, und daraus dargestellt worden. Er erhielt ihn später durch Zersetzung von Allylrhodanür (Senföl) mittelst Natron-Kalk. Hofmann und Cahours [4]) gelang es in neuester Zeit, Allyloxyd analog den gewöhnlichen Aethern durch Zersetzung von Jodallyl mit Allyloxyd-Kali zu erhalten, und dadurch zu beweisen, dass die Allylverbindungen eine den Aethylverbindungen entsprechende Reihe bilden. Fast gleichzeitig mit Letzteren hatten Berthelot und de Luca [5]) bei Einwirkung von Allyljodür (Jodpropylen) auf trockenes Quecksilberoxyd bei 100° C. eine farblose ätherartige Flüssigkeit erhalten, welche sie wohl mit Recht als Allyloxyd ansehen.

Da die Eigenschaften der nach den eben angeführten verschiedenen Verfahrungsarten erhaltenen Producte überall bis jetzt nur unvollständig beschrieben sind, so lässt sich nicht bestimmt angeben, dass die von den genannten Chemikern erhaltenen Körper wirklich identisch sind, besonders da die Elementarzusammensetzung nicht immer

---

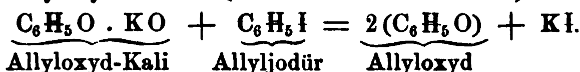
[1]) Bullet. de l'acad. St. Peterb. T. XIII, p. 288. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 128. — [2]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. XLIV, p. 495. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 126. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LI, S. 309 u. Bd. LV, S. 297. — [4]) Compt. rend. de l'acad. T. XLII, p. 217. — [5]) Compt. rend. de l'acad. T. XLII, p. 233.

ermittelt ward; nach den erhaltenen Verwandlungsproducten lässt sich aber nicht wohl an ihrer Identität zweifeln.

Wertheim hat das Allyloxyd zuerst aus dem rectificirten Knoblauchöl, worin es fertig gebildet enthalten ist, abgeschieden, indem er das Oel mit einer concentrirten weingeistigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzte; hierbei scheidet sich noch ehe Schwefelsilber entsteht, salpetersaures Silberoxyd-Allyloxyd (s. unten) in weissen Krystallen ab. Indem diese Verbindung mit überschüssigem Ammoniak behandelt und dadurch zersetzt wird, scheidet das Allyloxyd sich als ein farbloses leichtes Oel auf der Oberfläche ab.

Der Allyläther kann auch aus Senföl, dem Allylrhodanür, erhalten werden, indem man dasselbe in einer knieförmig gebogenen Glasröhre, die zugeschmolzen oder sonst hermetisch geschlossen ist, mit Natron-Kalk längere Zeit auf 120° C. erhitzt, wobei man dem leeren Schenkel eine solche Stellung giebt, dass die condensirte Flüssigkeit auf die Basen zurückfliesst. Nach vollendeter Zersetzung wird der leere Schenkel nach unten gekehrt, so dass nun beim Destilliren das Destillat, grösstentheils reines Allyloxyd, sich in diesem Schenkel condensirt und sammelt (Wertheim).

Wird Allyljodür mit Allyloxyd-Kali zusammengebracht, so findet sogleich eine lebhafte Einwirkung statt; es scheidet sich Jodkalium ab, während Allyloxyd entsteht (Hofmann und Cahours):



$$\underbrace{C_6H_5O \cdot KO}_{\text{Allyloxyd-Kali}} + \underbrace{C_6H_5I}_{\text{Allyljodür}} = \underbrace{2(C_6H_5O)}_{\text{Allyloxyd}} + KI.$$

Die physikalischen Eigenschaften des nach den angegebenen Methoden erhaltenen Allyloxyds sind überall nur unvollständig angegeben. Das aus Knoblauchöl abgeschiedene Oxyd ist ein farbloses wasserhelles Oel von eigenthümlichem widerlichen Geruch, es ist leichter als Wasser, oxydirt sich rasch an der Luft und ist daher schwierig rein darzustellen (Wertheim).

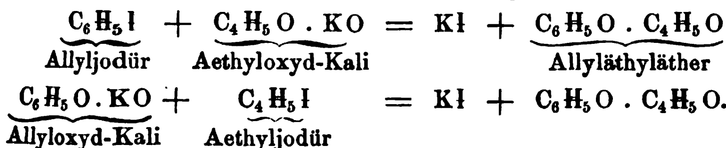
Der Allyläther hat einen ätherartigen aber durchdringenden und an Meerrettig erinnernden Geruch, und siedet zwischen 85° und 88° C. (Berthelot und de Luca). In Wasser ist er ganz unlöslich (Hofmann und Cahours).

Das Allyloxyd verbindet sich direct mit salpetersaurem Silberoxyd und bildet eine besonders charakteristische krystallisirbare Verbindung das salpetersaure Silberoxyd-Allyloxyd (s. unten). Es verbindet sich ferner mit Aethyloxyd, Amyloxyd und anderen Aetherarten, Verbindungen, welche durch Zersetzung von Jodallyl wie von Allyloxyd-Kali erhalten werden (s. unten), und die dem Aethyl-Amyläther und ähnlichen Verbindungen entsprechen.

Mit Säuren bildet das Allyloxyd die den zusammengesetzten Aethyläthern entsprechenden Allyläther. Diese Verbindungen können zum Theil wenigstens direct erhalten werden, indem man Allyloxyd mit den betreffenden Säuren in zugeschmolzenen Glasröhren auf 200° bis 250° C. erhitzt. Hierbei bildet sich aber immer nur wenig neutraler Allyläther, wahrscheinlich weil der grössere Theil sich sogleich weiter zersetzt, denn man erhält hierbei vorzugsweise andere theils flüchtige, theils fixe Producte, namentlich eine schwarze humusartige Substanz, und viel brennbares Gas (Berthelot und Luca). Leicht werden die Allyläther durch Behandlung von Jodallyl mit den entsprechenden

Silbersalzen dargestellt (s. Allyloxydverbindungen), sowie durch Zersetzung des Allyloxydhydrats.

Allyloxyd-Aethyloxyd. Dieser gemischte Aether ist von Hofmann und Cahours, und dann von Berthelot und Luca dargestellt; nach Ersteren hat er die Formel $C_6H_5O . C_4H_5O$ oder $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2$; d. i. Allylalkohol, in welchem 1 H durch C_4H_5 ersetzt ist. Man erhält diese Verbindung, indem man eine Lösung von Kalihydrat in reinem Alkohol auf Allyljodür bei 100° C. einwirken lässt, oder indem man Aethyljodür mit Allyloxyd-Kali zusammenbringt. Diese Zersetzungen lassen sich durch folgende Gleichungen darstellen:



$$\underbrace{C_6H_5I}_{\text{Allyljodür}} + \underbrace{C_4H_5O . KO}_{\text{Aethyloxyd-Kali}} = KI + \underbrace{C_6H_5O . C_4H_5O}_{\text{Allyläthyläther}}$$

$$\underbrace{C_6H_5O . KO}_{\text{Allyloxyd-Kali}} + \underbrace{C_4H_5I}_{\text{Aethyljodür}} = KI + C_6H_5O . C_4H_5O.$$

Der Allyläthyläther ist eine farblose klare Flüssigkeit von aromatischem Geruch, welche bei 62°,5 C. siedet.

Allyloxyd-Amyloxyd oder Allylamyläther wird in gleicher Weise wie die vorhergehende Verbindung aus Amyloxyd-Kali oder Amyljodür dargestellt; der Aether ist flüchtig und siedet bei ungefähr 120° C.

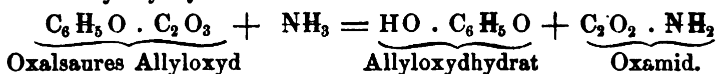
Allyloxyd-Phenyloxyd oder Allylphenyläther wird nach ähnlichem Verfahren erhalten. In gleicher Weise wie Aethyloxyd, Amyloxyd u. s. w. lassen sich unzweifelhaft auch andere dem Aethyloxyd analoge Oxyde mit Allyloxyd verbinden.

Salpetersaures Silberoxyd-Allyloxyd: $AgO . C_6H_5O . NO_5$. Diese eigenthümliche Verbindung ist bis jetzt nur aus dem Knoblauchöl dargestellt; es ist nicht angegeben, ob das aus dem Jodpropylen erhaltene Allyloxyd auch dieselben Körper bildet.

In dieser salzartigen Verbindung kann man Silberoxyd-Allyloxyd als eine copulirte Base ansehen. Zur Darstellung des Salzes aus Knoblauchöl wird eine concentrirte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in Alkohol mit Schwefelallyl oder rectificirtem Knoblauchöl vermischt; es scheidet sich nach kurzer Zeit ein schwarzer Niederschlag von Schwefelsilber aus. In dem Maasse, als sich die Menge desselben vermehrt, schlägt sich ausserdem eine weisse krystallinische Verbindung nieder, und die darüber stehende Flüssigkeit reagirt stark sauer. Nach etwa 24stündiger Einwirkung wird das Gemisch aufgekocht und siedend heiss filtrirt, worauf sich beim Erkalten der filtrirten, klaren Flüssigkeit die obige Verbindung in flachen, stark glänzenden Prismen mit fächerartiger Gruppirung abscheidet. Durch Waschen mit Weingeist und darauf mit ein wenig Wasser gereinigt, und durch Pressen zwischen Filtrirpapier getrocknet, bildet sie ein weisses, glänzendes Pulver, welches sowohl am Lichte wie beim Erwärmen bis 100° C. geschwärzt wird, ohne sich jedoch merklich zu zersetzen. Sie ist in Wasser und kochendem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol und Aether nur wenig löslich. Sie wird durch Salzsäure unter Fällung von Chlorsilber zerlegt, wobei die darüberstehende Flüssigkeit einen eigenthümlichen Geruch annimmt. Schwefelwasserstoff schlägt daraus Schwefelsilber nieder. Rauchende Salpetersäure bewirkt eine rasche Oxydation. Von überschüssigem Ammoniak wird sie sehr leicht ge-

löst und zerlegt in salpetersaures Silberoxydammoniak, welches gelöst bleibt, und Allyloxyd, welches sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt. *Fe.*

Allyloxydhydrat, Allylalkohol. Acrylalkohol von Hofmann und Cahours. Der Alkohol der Allylreihe hat die Formel $C_6H_5O.HO$ oder $C_6 \left.\begin{matrix} H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$. Er ist von Hofmann und Cahours [1]) 1856 entdeckt, aber bis jetzt nur kurz beschrieben. Er bildet sich beim Zersetzen der Allyloxydverbindungen durch Alkalien. Er ist dargestellt, indem oxalsaures Allyloxyd mit überschüssigem trockenen Ammoniakgas behandelt wurde, hierbei bildet sich Oxamid neben Allyloxydhydrat:


$$\underbrace{C_6H_5O\,.\,C_2O_3}_{\text{Oxalsaures Allyloxyd}} + NH_3 = \underbrace{HO\,.\,C_6H_5O}_{\text{Allyloxydhydrat}} + \underbrace{C_2O_2\,.\,NH_2}_{\text{Oxamid.}}$$

Der Allylalkohol ist eine farblose etwas nach Senf riechende sehr bewegliche Flüssigkeit; er ist in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar, siedet bei 103° C., und brennt mit stärker leuchtender Flamme als gewöhnlicher Alkohol.

Mit Platinmohr in Berührung, oxydirt sich der Alkohol sehr leicht; ebenso bei Einwirkung von Chromsäure und anderen Oxydationsmitteln, die zum Theil eine sehr energische Reaction zeigen. Es bildet sich hier hauptsächlich Acroleïn und Acrylsäure.

Mit Schwefelsäurehydrat mischt Allyloxydhydrat sich unter Erwärmung, aber ohne sich zu färben, indem eine gepaarte Säure, die Allyloxydschwefelsäure, entsteht, deren Barytsalz in Wasser löslich ist und beim Abdampfen in wasserfreien Krystallen erhalten wird, von der Zusammensetzung $= \left.\begin{matrix} C_6H_5O \\ BaO \end{matrix}\right\} 2\,SO_3$.

Wasserfreie Phosphorsäure zersetzt den Allylalkohol leicht schon bei gelinder Wärme, indem sie demselben die Elemente des Wassers entzieht; dabei bildet sich ein farbloses mit hellleuchtender Flamme brennbares Gas, welches wahrscheinlich der dem ölbildenden Gas entsprechende Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung C_6H_4 ist.

Wird Phosphorchlorid mit Allylalkohol destillirt, so bildet sich Allylchlorid.

Phosphorbromid und Phosphorjodid verwandeln ihn bei der gleichen Behandlung in Brom- oder Jodallyl.

Durch Einwirkung von Kalium entsteht aus dem Allylalkohol unter Entwickelung von Wasserstoff eine gelatinöse Masse von Allyloxyd-Kali $= C_6H_5O\,.\,KO$ oder $C_6 \left.\begin{matrix} H_5 \\ K \end{matrix}\right\} O_2$.

Durch Behandlung mit Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff verwandelt sich der Allylalkohol in ein gelbes krystallisirbares Salz, das dem xanthogensauren Kali entsprechende allyloxydsulfokohlensaure Kali, dessen Zusammensetzung $\left.\begin{matrix} C_6H_5O \\ KO \end{matrix}\right\} 2\,CS_2$ ist. *Fe.*

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XLII, p. 217.

Allyloxydkali, $C_6H_5O.KO$ oder $C_6 \left.\begin{matrix}H_5\\K\end{matrix}\right\} O_2$, entsteht bei Einwirkung von Kalium auf Allylalkohol (s. d. Art.).

Allyloxydschwefelsäure s. Allyloxydhydrat, Einwirkung von Schwefelsäurehydrat.

Allyloxydsulfokohlensäure s. Allyloxydhydrat, Einwirkung von Kalihydrat und Kohlensulfid.

Allyloxydverbindungen, Alläther zusammengesetzte neutrale. Propynelyle von Zinin. Acryläther zusammengesetzte von Hofmann und Cahours. Diese den neutralen zusammengesetzten Aethyläthern entsprechenden Verbindungen von Allyloxyd mit Säuren sind zuerst von Zinin [1]), später von Berthelot und de Luca [2]) und von Hofmann und Cahours dargestellt [3]). Sie bilden sich weniger leicht direct bei Einwirkung der Säure auf freies Allyloxyd (s. d.) in zugeschmolzenen Glasröhren, als dies bei den Aethyläthern der Fall ist, wahrscheinlich weil hierbei weitergehende Zersetzung stattfindet, indem sich namentlich viel brennbares Gas entwickelt. Leichter werden die Alläther erhalten durch Zersetzung des Allyljodürs mit dem betreffenden Silbersalz in der Wärme. Die Verbindungen zeigen einen den entsprechenden Aethylverbindungen ähnlichen, nur etwas schärferen Geruch; und nach Zinin sieden sie bei einer um 30° C. höheren Temperatur als diese.

Benzoësaures Allyloxyd, benzoësaures Propynelyl: $C_6H_5O.C_{14}H_5O_3$. Benzoëpropynelyl. Nach Zinin wird die Verbindung erhalten, indem man Allyljodür auf die nöthige Menge benzoësauren Silberoxyds in der Wärme einwirken lässt; bei der Destillation des Gemenges bei einer zuletzt bis zu 250° C. gesteigerten Temperatur destillirt aller Benzoëäther über; das Destillat wird zuerst mit kohlensaurem Alkali gewaschen, dann über Chlorcalcium getrocknet und zuletzt für sich rectificirt.

Das benzoësaure Allyloxyd wird auch durch Erhitzen von Benzoylchlorid mit Allylalkohol erhalten. Es riecht aromatisch, dem benzoësauren Aethyloxyd ähnlich, ist schwerer als Wasser, und darin unlöslich, lässt sich aber mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischen; es siedet bei 242° C. (Zinin), 245° C. (Berthelot und Luca), 220° C. (Hofmann und Cahours).

Buttersaures Allyloxyd, buttersaures Propynelyl: $C_6H_5O.C_8H_7O_3$. Es bildet sich in geringer Menge bei Einwirkung von Buttersäure auf Allyloxyd bei 100° C., leichter beim Erhitzen von Allyljodür mit buttersaurem Silberoxyd. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche im Geruch und den übrigen Eigenschaften dem buttersauren Aethyloxyd ähnlich ist; es siedet bei 145° C. (Berthelot und Luca).

Cyansaures Allyloxyd: $C_6H_5O.C_2NO$. Bei der Einwirkung von Allyljodür auf cyansaures Silberoxyd entwickelt sich so viel Wärme, dass der cyansaure Aether fast vollständig überdestillirt. Es ist ein farbloses sehr bewegliches Liquidum, von durchdringendem, stark zu Thränen reizendem Geruch, ähnlich wie cyansaures Aethyloxyd.

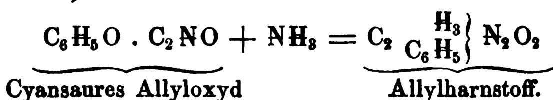
---

[1]) Bullet. de l'acad. Peterb. T. XIII, p. 360; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVI, S. 361. — [2]) Compt. rend. de l'acad. T. XLII, p. 233. — [3]) Ibid. p. 217.

Das cyansaure Allyloxyd erfährt durch Wasser und durch Basen ganz ähnliche Zersetzungen wie das cyansaure Aethyloxyd. Wasser zerlegt es unter Entwickelung von Kohlensäure, wobei sich unter Aufnahme der Elemente des Wassers ein Harnstoff bildet, welcher an der Stelle von 2 Aeq. H 2 Aeq. Allyl, C_6H_5, enthält; dieser Biallylharnstoff, $C_2 \left.\begin{matrix} H_2 \\ 2(C_6H_5) \end{matrix}\right\} N_2O_2$, hat die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Sinapolins (s. Allylrhodanür, Abkömmlinge).

In gleicher Weise wird das cyansaure Allyloxyd beim Kochen mit concentrirter Kalilauge umgewandelt; das hierbei gebildete Sinapolin schwimmt als feste Masse auf der Flüssigkeit, und verflüchtigt sich beim Kochen derselben unter Zersetzung.

Durch wässeriges Ammoniak wird das cyansaure Allyloxyd in der Weise zersetzt, dass sich die Elemente des Aethers und des Ammoniaks zu Einfach-Allylharnstoff, $C_8H_8N_2O_2$, vereinigen, d. i. Harnstoff, in welchem 1 Aeq. H durch 1 Aeq. C_6H_5 ersetzt ist (Hofmann und Cahours):



$$\underbrace{C_6H_5O\ .\ C_2NO}_{\text{Cyansaures Allyloxyd}} + NH_3 = \underbrace{C_2 \left.\begin{matrix} H_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N_2O_2}_{\text{Allylharnstoff.}}$$

Essigsaures Allyloxyd, essigsaures Propynelyl, Acetopropynelyl: $C_6H_5O\,.\,C_4H_3O_3$. Beim Uebergiessen von essigsaurem Silberoxyd mit nahezu dem gleichen Aequivalent Allyljodür zeigt sich schon nach wenigen Minuten eine lebhafte Einwirkung, in Folge welcher hinreichende Wärmeentwickelung stattfindet, so dass der meiste Essig-Allyläther überdestillirt. Um noch etwas beigemengtes Jodpropylen zu zersetzen, wird er zuerst über etwas essigsaures Silberoxyd rectificirt, und dann durch Destillation für sich gereinigt.

Das essigsaure Allyloxyd ist eine farblose Flüssigkeit, sie hat einen dem Essigäther ähnlichen, aber zugleich etwas scharfen Geruch; sie ist leichter als Wasser, löst sich darin nur wenig, aber in jedem Verhältniss in Alkohol oder Aether, und siedet bei 105° C.

Kohlensaures Allyloxyd bildet sich bei Einwirkung von Natrium auf oxalsaures Allyloxyd. Es ist eine ölartige Flüssigkeit, von geringerem specifischen Gewicht als Wasser; sie wird in alkoholischer Lösung durch Barythydrat zersetzt, es bildet sich kohlensaurer Baryt und Allylalkohol.

Oxalsaures Allyloxyd: $C_6H_5O\,.\,C_2O_3$. Der durch Zersetzen von Jodpropylen mit oxalsaurem Silberoxyd erhaltene Oxal-Allyläther wird durch Abwaschen mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Rectificiren für sich als eine farblose Flüssigkeit erhalten. Er riecht dem oxalsauren Aethyloxyd ähnlich, ist schwerer als Wasser, und kocht bei 207° C.

Durch überschüssiges Ammoniak wird das oxalsaure Allyloxyd zersetzt in Allylalkohol und Oxamid (s. Allyloxydhydrat); setzt man dem Aether nur wenig Ammoniak hinzu, bis Oxamid anfängt sich abzuscheiden, so bilden sich beim Abdampfen des Filtrats Krystalle von oxaminsaurem Allyloxyd: $C_6H_5O\,.\,C_4O_2NO_5$.

Weinsaures Allyloxyd soll sich auch beim Erhitzen von weinsaurem Silberoxyd mit Jodallyl bilden (Berthelot und Luca). Seine Eigenschaften sind nicht weiter angegeben. *Fe.*

Allylrhodanür[1]), **Allylsulfocyanür**, **Schwefelcyanallyl**, **flüchtiges oder ätherisches Senföl**[1]). Das aus dem schwarzen Senfsamen durch Destillation mit Wasser dargestellte ätherische Oel ist das Rhodanür des Allyls. Seine Zusammensetzung = $C_8H_5NS_2$; die rationelle Formel $C_6H_5 . CyS_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\ Cy\end{matrix}\right\} S_2$. Nachdem das Oel von Dumas und Pelouze zuerst näher untersucht, sein Gehalt an Schwefel jedoch zu niedrig angegeben war, wiesen Löwig und Weidmann nach, dass das Oel sauerstofffrei sei; worauf Will dann zuerst die Formel der Verbindung feststellte und zeigte, dass es demnach sich als Schwefelcyanallyl betrachten lasse; Wertheim's Versuche ergaben, dass dieses Oel wirklich das Rhodanür des Allyls sei.

Allylsulfocyanür findet sich ausser in dem durch Destillation des schwarzen Senfsamens erhaltenen Oel, noch in manchen anderen Oelen, welche aus Cruciferen dargestellt werden; es findet sich hier häufig gemengt mit anderen Oelen, namentlich mit Allylsulfuret (s. d.), theils in vorherrschender Menge, theils dem anderen Oel nur in geringer Quantität beigemengt. Allylrhodanür findet sich im Meerrettigöl von *Cochlearia armoracia* (Hubatka[2]), in dem Oel aus frischem Löffelkraut, *Cochlearia officinalis*; in den Wurzeln von *Alliaria officinalis*, ehe die Blätter sich entwickeln (Wertheim[3]); aus dem Samen wie aus dem Kraut derselben Pflanze erhielt Pless[4]) 0,6 Proc. eines Oeles, welches zu $^9/_{10}$ Allylrhodanür war; Kraut und Samen von *Iberis amara*, und der Samen von *Capsella bursa pastoris*, von *Raphanus raphanistrum* und von *Sisymbrium officinale* enthalten Senföl. Die Gegenwart des Allylrhodanürs in flüchtigen Oelen lässt sich durch das Verhalten gegen Ammoniak durch Bildung von Thiosinamin erkennen.

Das Allylrhodanür lässt sich nur aus dem schwarzen, nicht auch aus dem weissen Senfsamen darstellen, es präexistirt in diesem wie wohl überhaupt in den trocknen Pflanzensubstanzen, z. B. den Samen nicht, sondern bildet sich hier erst, ähnlich dem Bittermandelöl, aus einer anderen Substanz, nach Bussy's noch nicht ganz erwiesener Angabe aus der in dem Samen enthaltenen Myronsäure durch Einwirkung eines daneben vorkommenden emulsinartigen, Myrosin genannten Körpers (s. Myrosin und Myronsäure).

Wertheim[5]) machte auf den Zusammenhang zwischen Senföl und Knoblauchöl aufmerksam, und es gelang ihm zuerst, das Allylrhodanür künstlich darzustellen aus dem Allylsulfuret (Knoblauchöl); später gelang es Zinin[6]), und unabhängig von demselben Berthelot und de Luca[7]), das aus Glycerin dargestellte Jodpropylen (Allyljodür)

---

[1]) Dumas u. Pelouze, Annal. de chim. et phys. [2.] T. LIII, p. 181. — Robiquet u. Bussy, Annal. de chim. et phys. [2.] T. LXXII, p. 328. — Boutron u. Robiquet, Journ. de pharm. T. XVII, p. 296. — Boutron u. Fremy, Journ. de pharm. T. XVI, p. 112. — Löwig u. Weidmann, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XIX, S. 218. — Will, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 1. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVII, S. 153. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 52. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVIII, S. 36. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 52, u. Bd. LV, S. 297. — [6]) Bullet. de l'acad. de St. Peterb. T. XIII, p. 288. — [7]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. XLIV, p. 495. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 126.

durch Behandlung mit Schwefelcyankalium in Allylrhodanür umzuwandeln.

Zur Darstellung des Senföls aus schwarzem Senfsamen wird dieser, nachdem er zermahlen und zur Entfernung des fetten Oeles ausgepresst ist, mit 3 bis 6 Thln. kaltem Wasser etwa 12 Stunden lang eingeweicht, und dann destillirt, entweder aus grossen gläsernen Retorten oder durch Erhitzen mittelst Dampf. Es destillirt eine gesättigte Lösung von Senföl in Wasser über, aus der sich das überschüssige Oel zu Boden setzt. Da das Wasser reichlich Oel gelöst enthält, so wird es zweckmässig zum Einweichen neuer Mengen Senfsamen verwendet. Von 1000 Thln. Senfsamen erhielt man so 2 bis 7 Thle. Oel; hat man bei wiederholten Destillationen mit Oel gesättigtes statt reinen Wassers zum Einweichen anwenden können, so kann man 10 bis 11 Thle. Oel erhalten.

Das rohe Oel ist meistens gelblich; es wird über Chlorcalcium getrocknet und dann rectificirt, wobei zwischen 145° und 150° C. das reine Allylrhodanür übergeht.

Das Knoblauchöl (s. Allylsulfuret) wird in Senföl verwandelt, indem die weingeistige Lösung desselben mit Quecksilberchlorid gefällt, und der Niederschlag, ein Doppelsalz von Allyl-Quecksilbersulfuret und Allyl-Quecksilberchlorid (s. Allylsulfuret), in einer Retorte mit überschüssigem Kaliumrhodanür gemengt, auf 120° bis 130° C. erhitzt wird. Die Masse schwärzt sich durch Bildung von Schwefelquecksilber, welches mit Chlorkalium und Schwefelcyanquecksilber zurückbleibt, während Allylsulfocyanür gemengt mit Allylsulfuret übergeht. Hierbei zerlegt sich das Quecksilberdoppelsalz $(C_6H_5S + 2HgS) + (C_6H_5Cl + 2HgCl)$ mit 3 Aeq. Schwefelcyankalium $(3KCyS_2)$, so dass das Schwefelsalz zerfällt in überdestillirendes Schwefelallyl (C_6H_5S) und zurückbleibendes Quecksilbersulfuret (HgS); während das zweite Quecksilbersalz sich mit dem Kaliumrhodanür in zurückbleibendes Chlorkalium und Rhodanquecksilber umsetzt, und in flüchtiges Rhodanallyl (Wertheim). Da das Knoblauchöl wegen der geringeren Ausbeute schwieriger zu erhalten ist als das Senföl, welch letzteres überdies an manchen Orten in verhältnissmässig sehr bedeutenden Quantitäten dargestellt wird und durch den Handel bezogen werden kann, so ist diese Darstellungsweise bis jetzt nur in wissenschaftlicher Hinsicht, aber hier von sehr hohem Interesse, da sie den Zusammenhang zwischen dem Senföl und dem Knoblauchöl nachweist.

Aus Jodallyl (Jodpropylen) erhält man Senföl, wenn man die alkoholische Lösung desselben mit Schwefelcyankalium versetzt und destillirt; das Destillat wird mit Wasser gemischt, und das dadurch gefällte Oel für sich rectificirt, wobei zwischen 145° und 150° C. reines Senföl überdestillirt (Zinin). Das gleiche Product wird erhalten, indem man äquivalente Mengen Jodpropylen und Rhodankalium mit etwas Wasser vermischt in einem zugeschmolzenen Glasrohr einige Stunden auf 100° C. erhitzt und dann mit Wasser versetzt, wobei sich Jodkalium löst und Senföl abscheidet, welches für sich rectificirt wird (Berthelot und de Luca).

Das Allylrhodanür ist ein farbloses wasserhelles, das Licht stark brechendes Oel, welches den scharfen durchdringenden Geruch des schwarzen Senfes im höchsten Grade besitzt; die geringste Menge des Dampfes reizt die Augen stark zu Thränen und bringt leicht Entzün-

dung hervor. Es hat einen brennenden Geschmack, und bewirkt, auf die Oberhaut gebracht, schnell die Bildung von Blasen in viel stärkerem Grade als der feuchte Senfsamen. Das Senföl ist in Wasser wenig löslich, in Alkohol und Aether ist es leicht löslich, aus welchen Lösungen es durch Zusatz von Wasser wieder gefällt wird. Es hat bei 15° C. ein specif. Gewicht = 1,010, sein Lichtbrechungsvermögen ist 1,516; es siedet constant bei 148° C. und das specif. Gewicht des Dampfes = 3,54 (Will), was von der berechneten Zahl 3,42 kaum differirt.

Das Rhodanallyl löst Schwefel und Phosphor in der Wärme ziemlich leicht auf, beim Erkalten scheiden die Körper sich wieder krystallisirt ab.

Das Verhalten des Senföls gegen Metallsalze ist noch wenig untersucht; Eisenoxydsalze bewirken in der Lösung des Oels nicht die blutrothe Färbung der Rhodanmetalle. Salpetersaures Quecksilberoxydul bringt in der weingeistigen Lösung des Senföls einen weissen, bald grau werdenden Niederschlag hervor; Quecksilberchlorid giebt einen weissen Niederschlag, in welchem Chlor und Quecksilber in einem anderen Verhältniss als im Sublimat enthalten sein soll. Salpetersaures Silberoxyd fällt die Lösung schwarzbraun. Unter gewissen Umständen bildet Platinchlorid damit eine krystallisirte Verbindung, welche in Berührung mit Wasser allmälig zu einem dunkleren pulverigen Körper zerfällt unter Entwickelung von Kohlensäure.

Verwandlungen des Allylrhodanürs. Das Rhodanallyl bildet eine Reihe von zum Theil sehr interessanten Zersetzungsproducten, welche hauptsächlich von Will genauer studirt sind.

1) Durch längeres Stehen am Tageslicht (2 bis 3 Jahre lang) in einem verschlossenen Glase, scheint das Oel eine Zersetzung zu erleiden, wobei es sich rothbraun färbt, indem sich zugleich ein schmutzig orangegelber Körper ausscheidet. Auf einem Filter mit Aether ausgewaschen und im Vacuum getrocknet, gleicht es ganz dem aus Schwefelcyankalium durch Chlor abgeschiedenen sogenannten Schwefelcyan. Es löst sich in warmer Kalilauge mit gelber Farbe, aus welcher Lösung es durch Essigsäure wieder in gelben Flocken gefällt wird, aber nicht vollständig, denn die von den Flocken abfiltrirte Flüssigkeit giebt mit essigsaurem Bleioxyd noch einen hellgelben Niederschlag. Die Lösung wird durch Eisenoxydsalze nicht geröthet. Beim Erhitzen bläht die Masse sich auf, indem Dämpfe von Senföl entweichen. Nach der Elementaranalyse wurde 28,5 Kohlenstoff, 5,8 Wasserstoff und 20,7 Schwefel gefunden (Will); ist das Fehlende Stickstoff, also 44,8 Procent, so würde sich die empirische Zusammensetzung des Körpers zu $C_{38}H_{44}N_{25}S_{10}$ berechnen; es ist aber kaum anzunehmen, dass der Körper $^4/_9$ seines Gewichts an Stickstoff enthalte, er enthält wahrscheinlich Sauerstoff.

2) Der Sauerstoff der Luft für sich verändert das reine Oel weniger leicht, seine wässerige Lösung verliert bei Luftzutritt aber bald den scharfen Geschmack.

3) Wird Chlor vorsichtig in Senföl geleitet, so entwickelt sich rasch Salzsäure, und es bilden sich seidenglänzende Krystalle, welche leicht flüchtig und sublimirbar sind; sie sind unlöslich in Wasser oder Aether, lösen sich aber leicht in Alkohol; an der Luft färben sie sich

unter Zersetzung, und kaustische Alkalien wandeln sie in eine harzartige, in Alkohol unlösliche Masse um.

Wenn das Senföl mit überschüssigem Chlor behandelt wird, so wird es zu einer harzartigen, nicht mehr krystallisirbaren Masse.

4) Brom wandelt das Senföl unter Wärmeentwickelung in einen braunen harzartigen Körper, welcher in kochendem Wasser zum grössten Theil löslich (?) ist.

5) Jod löst sich in dem Oel auf, ohne merkbare Zersetzung.

6) Salpetersäure wirkt ziemlich heftig auf Allylrhodanür ein, und verwandelt es zunächst unter Entwickelung von Stickoxydgas in eine gelbe poröse harzartige Masse, welche im Wasserbade zu einem gelben Liquidum schmilzt, und beim Erkalten erhärtet. Die Elementar-Zusammensetzung dieses Körpers, welcher den Namen Nitrosinapylharz erhalten hat, entspricht der Formel $C_{24}H_{12}N_6S_4O_{12}$ (Löwig und Weidmann). Diese harzartige Masse, welche in Wasser und Alkohol unlöslich und selbst in Aether schwer löslich ist, besteht unzweifelhaft aus einem Gemenge von wenigstens zwei verschiedenen Substanzen, denn verdünnte Alkalien, Barytwasser, Kalkwasser und Ammoniak lösen nur einen Theil des Harzes mit rothgelber Farbe, während der ungelöste Theil sich nur in kochender concentrirter Kalilauge löst.

Wird das Nitrosinapylharz weiter mit Salpetersäure in der Wärme behandelt, so löst es sich und wird in Nitrosinapylsäure verwandelt. Um diese abzuscheiden, wird die saure Lösung im Wasserbade verdunstet, dann mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und aus dem Filtrat der Baryt durch Schwefelsäure gefällt; nach dem Abdampfen des Filtrats im Wasserbade erstarrt die Säure zu einer gelben wachsähnlichen Masse, welche bei zu langem Erhitzen im Wasserbade sich leicht zersetzt; nach Löwig und Weidmann hat dieser Körper die Formel $C_{18}H_9N_7SO_{17}$; er ist in Wasser mit gelber Farbe löslich, in Weingeist oder Aether ist er nicht löslich; die Säure giebt mit Kali und mit Baryt gelbe lösliche Verbindungen, welche durch Blei- und Silbersalze gefällt werden. Beim Kochen mit Kali entwickelt die Nitrosinapylsäure Ammoniak; durch kochende Salpetersäure wird sie zu Oxalsäure und Schwefelsäure oxydirt.

7) Bei der vollständigen Oxydation des Senföls mittelst Salpetersäure oder Chromsäure u. s. w. bilden sich neben Oxalsäure, wenig Propionsäure, ziemlich viel Ameisensäure und hauptsächlich Essigsäure (Hlasiwetz).

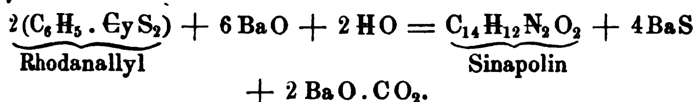
8) Ammoniak, sowohl bei der Anwendung in Gasform wie in wässeriger Lösung, vereinigt sich leicht mit den Elementen des Senföls zu einer organischen Basis, dem Thiosinamin, in welchem sich weder durch wässerige Säuren noch durch Alkalien Ammoniak nachweisen lässt (s. Abkömmlinge des Allylrhodanürs S. 574).

9) Die zusammengesetzten Ammoniake, Aethylamin, Anilin, Methylamin u. a., wirken auf Senföl ganz ähnlich wie Ammoniak, es bilden sich Thiosinamine, in welchen Wasserstoff durch die betreffenden Radicale ersetzt ist.

10) Die fixen Alkalien zersetzen das Senföl, je nach der Concentration oder der Art des Lösungsmittels, in sehr verschiedener Weise.

Wässeriges Kali und Natron entziehen unter Vermittelung des Wassers dem Senföl leicht den Schwefel, und zu gleicher Zeit einen Theil des Kohlenstoffs, welch letzterer austritt und oxydirt wird; da-

bei entsteht Kohlensäure und ein basischer schwefelfreier aber sauerstoffhaltender Körper, das Sinapolin. Die gleiche Zersetzung bringen Baryt- und Kalkwasser hervor:



$$\underbrace{2(C_6H_5 . CyS_2)}_{\text{Rhodanallyl}} + 6BaO + 2HO = \underbrace{C_{14}H_{12}N_2O_2}_{\text{Sinapolin}} + 4BaS + 2BaO . CO_2.$$

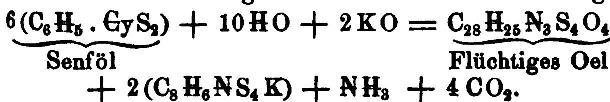
Diese Zersetzung bewirken die stärkeren Basen nur bei Gegenwart von Wasser; ohne das letztere lässt sich dem Senföl nicht leicht der Schwefel vollständig entziehen. Auf 2 Aeq. Schwefel wird hierbei dem Senföl 1 Aeq. Kohlenstoff entzogen, d. i. das Verhältniss der beiden Körper wie im Kohlensulfid (s. Sinapolin, Abkömmlinge des Allylrhodans).

Wenn man das Senföl mehrere Stunden mit concentrirter Natronlauge erhitzt, so dass die sich bildenden Dämpfe condensirt werden und in die Lauge zurückfliessen, so bildet sich eine grosse Menge Ammoniak, und ein Oel von nicht scharfem Geruch, dem durch eine Lösung von Bleioxyd und kaustischem Kali die letzte Spur Schwefel entzogen werden kann, wenn es dieses noch enthalten sollte. Wird das Oel mit verdünnter Säure und dann mit Wasser gewaschen und rectificirt, so ist es farblos und hat den Geruch nach marinirten Fischen, seine Zusammensetzung soll $C_6H_5O_2$ sein; mit salpetersaurem Silberoxyd soll es ein krystallisirbares Doppelsalz bilden (Hlasiwetz[1]). Ob dieses Oel wirklich ein Allylperoxyd ist, wäre weiter zu untersuchen.

Eine weingeistige Lösung von Kali oder Natron wirkt durchaus verschieden von der wässerigen Lösung. Eine concentrirte Lösung von Kalihydrat in absolutem Alkohol reagirt sehr heftig auf Senföl; auch wenn man das Oel tropfenweise zu der alkalischen Flüssigkeit setzt, findet starke Wärmeentwickelung statt, und die Reaction wird leicht so lebhaft, dass die Flüssigkeit ins Sieden geräth und nicht selten aus dem Gefässe herausgeschleudert wird. Dabei tritt an die Stelle des durchdringenden Senfgeruchs, der verschwindet, allmälig ein milderer lauchartiger.

Die Producte dieser Zersetzung sind, nach Will, kohlensaures Kali, welches beim Erkalten der alkoholischen Flüssigkeit in wasserhaltenden Krystallen anschiesst, Ammoniak, ein dem Senföl ähnliches, aber sauerstoffhaltendes flüchtiges Oel, und endlich eine schwefelhaltende sauerstofffreie Säure, die Schwefelsenfsäure oder das Allylrhodanürsulfhydrat, deren Kaliumverbindung in der alkalischen Flüssigkeit gelöst bleibt.

Hierbei ist die Umsetzung des Senföls wahrscheinlich folgende:



$$\underbrace{6(C_6H_5 . CyS_2)}_{\text{Senföl}} + 10HO + 2KO = \underbrace{C_{28}H_{25}N_3S_4O_4}_{\text{Flüchtiges Oel}} + \underbrace{2(C_8H_6NS_4K)}_{\text{Allylrhodanür-Kaliumsulfuret}} + NH_3 + 4CO_2.$$

Das ätherische Oel $= C_{28}H_{25}N_3S_4O_4$ scheidet sich aus der weingeistigen alkalischen Flüssigkeit beim Verdünnen mit Wasser ab; es ist um so farbloser, je mehr bei der Einwirkung des Alkalis auf das Senföl Erhitzung vermieden wurde; es wird vermittelst eines nassen Fil-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LI, S. 369.

ters von der weingeistigen Flüssigkeit getrennt, dann wiederholt mit Wasser gewaschen und zur Entfernung der färbenden Materien mit Kochsalzlösung destillirt, und endlich über Chlorcalcium getrocknet. So gereinigt hat das Oel die angegebene Zusammensetzung, und ist eine farblose wasserhelle Flüssigkeit von mildem lauchähnlichen Geruch und einem süsslich kühlenden Geschmack, an den des Senföls nicht im Entferntesten erinnernd. Das Oel hat ein specif. Gewicht von 1,036 bei 14° C. Es ist in Wasser nur wenig, in Alkohol oder Aether sehr leicht löslich. Sein Siedpunkt liegt zwischen 215° und 218° C.; doch kann es nicht für sich destillirt werden, ohne eine theilweise Zersetzung zu erleiden, indem etwas Ammoniak entweicht, während in der Retorte ein brauner harzartiger Körper bleibt, welcher beim weiteren Erhitzen noch viel Ammoniak entwickelt. Dieser Rückstand soll eine nicht flüchtige, durch Wasser ausziehbare basische Verbindung enthalten, welche nicht näher untersucht ward. Auch schon bei der Destillation mit Wasser oder Kochsalzlösung soll eine geringe Menge Ammoniak frei werden, wodurch das Destillat eine alkalische Reaction erhält. Darnach und auf die Beobachtung gestützt, dass der Stickstoffgehalt des Oels innerhalb gewisser Gränzen schwankt, und um so geringer ist, je länger und heftiger die Einwirkung der alkoholischen Kalilauge auf das Senföl war, vermuthet Will, dass das bei der Zersetzung auftretende Ammoniak und das Oel selbst secundäre Zersetzungsproducte einer Verbindung sind, welche vielleicht die Zusammensetzung $C_{14}H_{14}N_2S_2O_2$ hat, und von welcher dann durch Einwirkung des Kalis 2 Aeq. zerfallen würden in 1 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Oel, $C_{28}H_{25}N_3S_4O_4$.

Es ist bis jetzt nicht möglich, sich eine Vorstellung von der rationellen Zusammensetzung dieses Oels zu machen; es ist nicht zu bezweifeln, dass es keine einfache Verbindung ist; sein Verhalten ist in vielen Punkten dem des Senföls ähnlich, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass es auch Allylrhodanür noch enthält. Wie dieses wird es durch Kochen mit Barytwasser zersetzt in Schwefelbarium und eine neue nicht flüchtige organische Basis, welche bis jetzt noch nicht näher untersucht ist.

Aus einer weingeistigen Lösung des Oels scheiden Metallsalze, z. B. Quecksilber- und Platinchlorid, ferner Silber- und Bleisalze, letztere bei der Siedhitze, Schwefelmetalle ab (Will).

Trockenes Kalihydrat zerlegt das Rhodanallyl, wenn es im gepulverten Zustande damit zusammengebracht und erhitzt wird, in ähnlicher Weise wie die concentrirte weingeistige Lösung; da hierbei eine bedeutendere Temperaturerhöhung nicht wohl zu vermeiden ist, so bilden sich durch weiter gehende Zersetzungen mannigfaltigere Producte, und diese sind schwierig zu scheiden.

11) Wird Natron-Kalkhydrat mit Senföl in einer zugeschmolzenen Glasröhre längere Zeit auf etwa 120° C. erhitzt, so dass die sich in dem leeren Theil des Rohres condensirenden Dämpfe zu dem Alkali zurückfliessen, so bildet sich durch gegenseitige Zerlegung Schwefelcyanalkalimetall und Allyloxyd (s. d.).

Nach Hlasiwetz soll Senföl mit Natronkalk in einer Glasröhre oder in einem Kolben erhitzt, bei der Destillation, das gleiche Oel geben, wie es sich beim Kochen von Rhodanallyl mit Natronlauge bildet,

mit denselben physikalischen Eigenschaften und von der gleichen Zusammensetzung $C_6H_5O_2$.

12) Bleioxyd, Quecksilberoxyd und auch salpetersaures Silberoxyd zerlegen das Senföl bei Gegenwart von Wasser in gleicher Weise wie die wässerigen Alkalien, indem sich Sinapolin und Kohlensäure bildet; bei Abschluss von Wasser fehlt der Sauerstoff zur Bildung von Kohlensäure, und dann wird der Schwefel schwierig vollständig entzogen.

13) Einfach-Schwefelkalium in einer zugeschmolzenen Glasröhre bei 100° C. oder etwas darüber mit Senföl erhitzt, bildet Schwefelcyankalium und Knoblauchöl (s. Allylsulfuret).

Wird Mehrfach-Schwefelkalium in gleicher Weise mit Senföl erhitzt, so bildet sich bei der Destillation eine Auflösung von feinen Krystallnadeln, welche den intensivsten Geruch nach *Asa foetida* zeigen.

Werden Schwefelalkalimetalle in weingeistiger Lösung mit Senföl zusammengebracht, so treten 2 Aeq. Metallsulfuret 2RS zu den Elementen des Allylrhodanürs und bilden Allylrhodanür-Metallsulfuret oder schwefelsenfsaures Salz, dieselbe Verbindung, welche sich neben dem Sauerstoff und Schwefel haltenden Oel ($C_{28}H_{25}N_3S_4O_4$) bildet bei der Einwirkung von in Weingeist gelöstem kaustischen Kali auf Senföl.

14) Wenn Kalium zu vollkommen trockenem Rhodankalium gebracht wird, so findet schon bei gewöhnlicher Temperatur Einwirkung statt; bei schwachem Erwärmen soll sich Schwefelcyankalium und Allylsulfuret bilden, neben einem nicht weiter untersuchten Gas; der Vorgang bei dieser Zersetzung bedarf noch einer weiteren Aufklärung, um zu zeigen, wie aus Allylrhodanür und Kalium, Kaliumrhodanür und Allylsulfuret entsteht.

Wird das Kalium mit dem Senföl zu stark erhitzt, so findet leicht Entzündung und Explosion des Gemenges statt.

15) Manche schwere Metalle entziehen dem Schwefelcyanallyl Schwefel, so bildet sich beim Schütteln des Oels mit Quecksilber und Wasser leicht Schwefelquecksilber; die kupfernen Blasen überziehen sich bei der Destillation des Oels darin leicht mit Schwefelkupfer.

Abkömmlinge des Allylrhodanürs.

Das Allylrhodanür erleidet durch Einwirkung von Ammoniak und von Basen merkwürdige Umsetzungen, deren Producte organische Basen sind von zum Theil nicht hinreichend ermittelter Constitution.

Thiosinamin.

Senfölammoniak, Rhodallin[1]). Eine organische schwefelhaltende sauerstofffreie Base, (1834) von Dumas und Pelouze entdeckt, später von Löwig und Weidmann, genauer aber von Will untersucht, der zeigte, dass die Verbindung basische Eigenschaften habe. Das Thiosinamin bildet sich durch Einwirkung von Ammoniak auf Allylrhodanür, seine empirische Zusammensetzung giebt die Formel $C_8H_8N_2S_2$; es enthält daher die Elemente von Senföl ($C_8H_5NS_2$) und Ammoniak (NH_3); der Zusammensetzung nach liesse sich die Verbin-

[1]) Literatur s. Allylrhodanür.

dung als ein Allylammoniumrhodanür ansehen: $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ N, CyS_2; seinem Verhalten nach ist der Körper unbedingt keine Ammoniumverbindung, sondern ein Ammoniakmolekül, indem er sich mit Jodäthyl u. s. w. zu Ammoniumverbindungen vereinigt. Seine genauere rationelle Zusammensetzung ist noch zweifelhaft; Weltzien bezeichnet das Thiosinamin als $\left.\begin{matrix} H \\ C_2H \\ C_6H_5, 2HS \end{matrix}\right\}$ N; man kann es auch als $\left.\begin{matrix} C_6H_5, H \\ CyH \\ C_2NHS_2 \end{matrix}\right\}$ N ansehen oder als einen Allylharnstoff, dessen Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, $C_2 \left.\begin{matrix} H_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N_2S_2$.

Zur Darstellung des Thiosinamins sättigt man das Senföl mit Ammoniakgas oder man mischt es mit 3 bis 4 Vol. concentrirtem wässerigen Ammoniak und lässt das Gemenge stehen, bis es sich in eine Krystallmasse verwandelt hat. Die von den Krystallen abfiltrirte Mutterlauge giebt beim Abdampfen zur Verjagung des überschüssigen Ammoniaks und nach dem Kochen mit Thierkohle und Filtriren eine farblose Flüssigkeit, welche beim Abdampfen bis zum letzten Tropfen reine Krystalle von Thiosinamin giebt.

Es ist zweckmässig, bei der Darstellung reines Senföl anzuwenden, weil aus dem rohen Oel sich zugleich eine harzartige gefärbte Masse bildet, welche sich nicht ohne Verlust entfernen lässt.

Das nöthigenfalls durch Umkrystallisiren gereinigte Thiosinamin krystallisirt in weissen glänzenden rhombischen, nach Schabus monoklinometrischen Säulen, welche parallel + P ∞ . und parallel 0P spaltbar sind. Das Thiosinamin ist geruchlos, schmeckt aber bitter und reagirt nicht merkbar basisch; es löst sich viel leichter in heissem als in kaltem Wasser, in Weingeist und Aether ist es leicht löslich. Es schmilzt bei 70° (Dumas und Pelouze) bis 74°C. (Wertheim) und ist dann eine farblose Flüssigkeit, welche sich aber nicht unzersetzt verdampfen lässt; in mässigen Gaben wirkt es bei Menschen nicht giftig, bringt aber doch Herzklopfen und Schlaflosigkeit hervor (Wöhler und Frerichs). Das Thiosinamin zeigt in manchen Reactionen ein eben solches Verhalten wie Ammoniak, es löst namentlich leicht Silberoxyd und Chlorsilber; aus einer warm gesättigten Lösung von frisch gefälltem Chlorsilber in Thiosinamin scheidet sich beim Erkalten eine terpentinartige Verbindung beider ab, welche nicht weiter untersucht ist.

Goldchlorid wird durch Thiosinamin braun gefällt; in nicht zu verdünnter Lösung entfärbt es das gelöste schwefelsaure Kupferoxyd, und auf Zusatz von Weingeist scheiden sich dann hellblaue Flocken ab; zu gelöstem Eisenchlorid gesetzt, hebt es die saure Reaction desselben auf und beim Kochen scheiden sich dann Flocken ab.

Lösungen des Thiosinamins geben auf Zusatz von Oxalsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Essigsäure beim Abdampfen keine Krystalle.

Chlorwasserstoffsaures Thiosinamin bildet sich beim Sättigen von Thiosinamin mit trockenem Salzsäuregas, zuletzt bei gelindem Erwärmen, es nimmt hierbei fast 2 Aeq. Salzsäure auf; die Verbindung raucht an feuchter Luft.

Chlorwasserstoff-Thiosinamin-Platinchlorid oder Thiosinammonium-Platinchlorid, $\left.\begin{matrix} C_8 H_8 N_2 S_2 \\ H \end{matrix}\right\} Cl + Pt Cl_2$, wird erhalten durch Auflösen des mit Salzsäuregas gesättigten Thiosinamins in Wasser und Fällen mit Platinchlorid in gelinder Wärme; der gelbrothe Niederschlag besteht aus nadelförmigen rhombischen Krystallen von der angegebenen Zusammensetzung, er schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung und Zurücklassung von Schwefelplatin.

Das Platinsalz wird nur in der angegebenen Weise wiederholt von gleicher Zusammensetzung erhalten; wird dagegen die Flüssigkeit heiss gefällt, enthält sie Salpetersäure, oder wird eine Lösung des reinen Thiosinamins in wässeriger Salzsäure genommen, so bilden sich meist dunkle Niederschläge von veränderlicher Zusammensetzung.

Thiosinamin-Quecksilberchlorid: $C_8 H_8 N_2 S_2 + 4 Hg Cl$. Diese dem Quecksilberchloridammoniak ähnliche Verbindung lässt sich als Mercurio-Thiosinammoniumchlorid enthaltend ansehen $= \left.\begin{matrix} C_8 H_8 N_2 S_2 \\ Hg \end{matrix}\right\} Cl + 3 Hg Cl$. Die Lösung des Thiosinamins wird durch Quecksilberchlorid gefällt, der weisse käsige Niederschlag wird nach dem Waschen mit wenig kaltem Wasser zwischen Papier gepresst und bei ganz gelinder Wärme getrocknet.

Salpetersaures Silberoxyd-Thiosinamin, $Ag O . NO_5 + C_8 H_8 N_2 S_2$, wird durch Fällen von salpetersaurem Silberoxyd mit Thiosinamin in concentrirten wässerigen Lösungen erhalten; der Niederschlag ist weiss und krystallinisch, nach dem Abwaschen mit Wasser und bei 100°C. getrocknet, bildet er eine grünlichweisse Masse, am Licht wenig veränderlich. Kochendes Wasser zersetzt den Niederschlag in Schwefelsilber und andere nicht weiter untersuchte Producte; durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffwasser bildet sich Schwefelsilber und Thiosinamin.

Verwandlungen des Thiosinamins. Bei höherer Temperatur wird das Thiosinamin vollständig zersetzt, es bilden sich flüchtige Producte, darunter Schwefelcyanwasserstoff, und Kohle bleibt zurück.

Chlor zersetzt es in wässeriger Lösung, wobei sich Salzsäure und Schwefelsäure, aber keine Schwefelblausäure bildet.

Brom verhält sich wie Chlor, auf Zusatz von hinreichend Brom scheidet sich ein rothbraunes Oel ab.

Jod scheidet bei hinreichendem Zusatz aus dem wässerigen Thiosinamin ein braunes Oel ab, die wässerige Flüssigkeit ist dann sauer und setzt beim Kochen einen Jod und Schwefel haltenden weissen Körper ab.

Verdünnte Phosphorsäure und Schwefelsäure entwickeln beim Erwärmen mit Thiosinamin Schwefelblausäure.

Salpetersäure oxydirt es. Kalium damit bis zum Schmelzen erhitzt, zersetzt es unter Verpuffung.

Barytwasser zerlegt das Thiosinamin beim Sieden damit; es bildet sich Schwefelbarium und kohlensaurer Baryt, dabei entwickelt sich nur wenig Ammoniak; das Filtrat liefert beim Abdampfen einen kaum basisch reagirenden und nicht krystallisirbaren Syrup, welcher eine von Sinamin verschiedene Basis zu enthalten scheint.

Wie Baryt wirken die anderen fixen Alkalien.

Bleioxyd und Quecksilberoxyd entziehen dem Thiosinamin Schwefel und Wasserstoff, indem sich Schwefelmetall und Wasser bildet, während die übrigen Elemente der Base einen neuen Körper bilden, das Sinamin (s. unten).

In dem Thiosinamin lässt sich der Wasserstoff durch Kohlenwasserstoffe, Aethyl, Methyl u. s. w. ersetzen; diese zusammengesetzten Thiosinamine entstehen, wenn man statt des Ammoniaks, Aethylamin, Methylamin u. s. w. auf Senföl einwirken lässt (Hinterberger); Thiosinammonverbindungen entstehen, wenn die betreffenden Jodverbindungen auf Thiosinamin einwirken (Weltzien).

Thiosinamylamin, Thiosinmethylamin, Thiosinpropylamin bilden sich bei Einwirkung von Amylamin, Methylamin oder Propylamin auf Senföl; diese Basen sind unkrystallisirbar, mit Salzsäure und Platinchlorid geben sie aber krystallisirbare Salze, die nicht näher untersucht sind (Hinterberger [1]).

Thiosinäthylamin.

Die Aethylbase des Thiosinamins ist (1852) von Hinterberger dargestellt, seine empirische Formel ist $C_{12}H_{12}N_2S_2$ oder $C_8\left.\begin{matrix}H_7\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N_2S_2$.

Rhodanallyl verbindet sich mit wässerigem wie mit gasförmigem Aethylamin unter Wärmeentwickelung; lässt man Senföl tropfenweise in wässeriges Aethylamin fallen, so bringt jeder Tropfen ein Zischen hervor.

Zur Darstellung des Thiosinäthylamins sättigt man Senföl unter guter Abkühlung mit Aethylamingas; der Geruch des Oels verschwindet hierbei, indem es gelb und dicklich wird. Die ölige Masse setzt auch nach längerem Stehen keine Krystalle ab, sie bildet mit den wässerigen Säuren keine krystallisirbaren Salze; beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Zurücklassung von Kohle.

Wird das mit Salzsäuregas gesättigte Thiosinäthylamin in absolutem Alkohol gelöst und mit einer weingeistigen Lösung von Platinchlorid versetzt, so scheidet sich Thiosinäthylamin-Platinchlorid, $C_{12}H_{12}N_2S_2 + HCl + PtCl_2$, in gelben federartigen Krystallen aus; bei längerem Stehen der Mutterlauge hatte nach einigen Monaten dasselbe Salz sich in vollkommen ausgebildeten Krystallen ausgeschieden.

Das krystallisirte Platinsalz ist luftbeständig und erleidet auch bei 100°C. keine Veränderung; es löst sich schwierig in Wasser oder Alkohol.

Thiosinäthylammonjodür, $C_{12}H_{12}N_2S_2 . HI$, wird beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von Thiosinäthylamin mit Aethyljodür und Abdampfen erhalten. Die Verbindung krystallisirt in weissen federartigen dem Salmiak ähnlichen Krystallen; es ist in Wasser und Weingeist löslich, an der Luft wird es wie Jodammonium durch Zersetzung gelb (Weltzien).

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIII, S. 346. Berichte der Wiener Akad. Bd. IX, S. 249. — Pharm. Centralbl. 1852, S. 956. Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 629. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIV, S. 103.

Thiosinphenylamin.

Phenyl-Thiosinamin. Diese Verbindung ist (1852) von Zinin [1]) dargestellt, ihre Zusammensetzung ist $C_{20}H_{12}N_2S_2$, d. i. Thiosinamin, in welchem 1 Aeq. H durch 1 Aeq. Phenyl ($C_{12}H_5$) ersetzt ist; man kann es analog dem Thiosinamin als eine Verbindung von Allylrhodanür mit Anilin ($C_8H_5NS_2 + C_{12}H_7N$) betrachten.

Das Thiosinphenylamin wird wie das Thiosinamin dargestellt, indem man einer Lösung von 1 Thl. Anilin und 4 Thln. Alkohol von 90° allmälig fast die äquivalente Menge Senföl zusetzt; das Gemenge erhitzt sich, und beim Erkalten scheidet sich die neue Base in feinen blätterigen Krystallen ab. Wenn man eine verdünnte Anilinlösung, wie angegeben ist, anwendet, so bilden sich oft grosse tafelförmige, zuweilen mehrere Linien lange Krystalle aus.

Die Krystalle sind farblos, ohne Geschmack und Geruch, sie sind durchsichtig, unlöslich in Wasser, lösen sich aber leicht in Alkohol und Aether selbst in der Kälte. Sie schmelzen bei 95°C., die farblose durchsichtige Masse erstarrt beim Erkalten krystallinisch. War das Thiosinphenylamin bis zum Kochen erhitzt, so zeigt sich ein laucharartiger Geruch und die Masse bleibt dann nach dem Erkalten lange zähe, ohne zu erstarren.

Das Thiosinphenylamin hat bis jetzt nicht mit Säuren verbunden werden können; aus einer weingeistigen mit Schwefelsäure oder Salzsäure versetzten Lösung krystallisirt es unverändert, und auch aus der Lösung in concentrirter reiner Salzsäure wird es durch Wasser unverändert abgeschieden.

Salpetersäure von 1,36 specif. Gewicht wirkt in der Kälte nicht auf die Base ein, beim vorsichtigen Erwärmen löst sich dieselbe, wobei dann bald eine lebhafte Entwickelung von salpetriger Säure stattfindet, Wasser scheidet nun aus der gelben Lösung eine gelbe harzartige Substanz ab.

Bleioxydhydrat entzieht dem Thiosinphenylamin den Schwefel, es bildet sich dabei neben Schwefelblei eine kleine Menge eines in Weingeist leicht löslichen, in Wasser fast unlöslichen nicht krystallisirbaren Körpers, und ein aus der weingeistigen Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser in langen seidenglänzenden Nadeln krystallisirender Körper, der auch nicht näher untersucht ist.

Thiosinnaphtylamin [2]).

Naphtylthiosinamin. Dieses gepaarte Thiosinamin ist von Zinin dargestellt, seine Zusammensetzung ist $C_{28}H_{14}N_2S_2$; es ist Thiosinamin, in welchem 1 Aeq. H durch Naphtyl ($C_{20}H_7$) ersetzt ist; der Körper enthält die Elemente von Rhodanallyl ($C_6H_5CyS_2$) und Naphtalidin ($C_{20}H_9N$).

Zur Darstellung der Verbindung werden 43 Thle. Naphtalidin in ihrem achtfachen Gewicht 90procentigem Weingeist gelöst, und dann 30 Thle. Senföl zugesetzt; nach einiger Zeit scheidet sich das Thio-

[1]) Bull. de l'acad. St. Petersbourg T. X, p. 346. Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVII, S. 173. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 346. Jahresber. von Liebig u. Kopp 1852, S. 625. — [2]) Literatur s. bei Thiosinphenylamin.

sinnaphtylamin in kleinen weissen strahlenförmig zu Halbkugeln vereinigten Krystallen aus; beim Abdampfen der Mutterlauge krystallisirt noch mehr von der Verbindung.

Das Thiosinnaphtylamin ist weiss, es ist unlöslich in Wasser, es löst sich wenig in Aether und in kaltem, leichter in kochendem starken Weingeist. Es schmilzt bei 130° C., die klare Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch; beim vorsichtigen Erhitzen destillirt ein Theil des Körpers unverändert über.

Sowohl aus wässeriger wie aus weingeistiger Lösung in Salzsäure oder Schwefelsäure scheidet das Naphtylthiosinamin sich unverändert und unverbunden ab. In Salpetersäure von 1,36 löst es sich beim vorsichtigen Erwärmen auf, bald tritt aber eine heftige Reaction ein, und Wasser scheidet dann aus der Auflösung einen gelben harzartigen Körper ab. Wird das Naphtylthiosinamin mit Salpetersäure gekocht, so lange sich noch rothe Dämpfe entwickeln, so scheidet Wasserzusatz aus der Flüssigkeit einen gelben, beim Erhitzen verpuffenden Körper ab.

Bleioxydhydrat zersetzt das Thiosinnaphtylamin unter Bildung von Schwefelblei; daneben entsteht ein aus Weingeist in weissen seidenglänzenden Krystallen sich ausscheidender Körper, neben einer weichen salbenartigen in Weingeist leichter löslichen Substanz. Die Zersetzungsproducte des Thiosinnaphtylamins sind nicht näher untersucht.

Sinamin.

Eine sauerstofffreie Ammoniakbase; (1839) von **Robiquet** und **Bussy** zuerst dargestellt, dann von **Simon**, genauer später von **Will** untersucht. Die Formel des trockenen Sinamins ist $C_8H_6N_2$. Das Sinamin lässt sich als ein Ammoniak betrachten, in welchem 1 H durch Cyan, das zweite H durch Allyl vertreten ist $= \left.\begin{matrix} H \\ C_2N \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N$. Diese Zusammensetzung entspricht freilich nicht ganz dem chemischen Verhalten des Sinamins, denn ein Theil des Stickstoffs wird sehr leicht in der Form von Ammoniak abgeschieden; es ist daher die Frage, ob dieser Körper noch Allyl enthält, und es sind weitere Untersuchungen nöthig, um die rationelle Formel dieses basischen Körpers festzustellen.

Das Sinamin entsteht aus dem Thiosinamin, indem die Elemente von 2 Aeq. Schwefelwasserstoff austreten; es bildet sich bei Einwirkung von Bleioxyd oder Quecksilberoxyd:



$$\underbrace{C_8H_8N_2S_2}_{\text{Thiosinamin}} + \underbrace{2\,PbO}_{\text{Bleioxyd}} = \underbrace{C_8H_6N_2}_{\text{Sinamin}} + 2\,PbS + 2\,HO.$$

Zur Darstellung von Sinamin wird das Thiosinamin mit gut ausgewaschenem aber noch breiförmigem Bleioxydhydrat zusammengerieben und das Gemenge im Wasserbade erhitzt, bis bei einer Probe nach dem Aufkochen mit Wasser im Filtrat auf Zusatz von Bleioxydhydrat und Kali nicht mehr Schwefelblei sich bildet. Das Gemenge wird dann wiederholt mit Wasser ausgekocht, und endlich noch mit heissem Weingeist ausgezogen, weil das Schwefelblei das Sinamin hartnäckig zurückhält. Die Filtrate werden im Wasserbade zur Syrupsconsistenz eingedampft; erst nach längerem Stehen bilden sich Krystalle von

Sinamin, welche durch Pressen zwischen Papier vom anhängenden Syrup befreit werden. Die Bildung der Krystalle erfolgt hier durch Aufnahme von Wasser aus der Luft, da die Krystalle mehr Wasser enthalten als der Syrup (s. unten).

War das Bleioxydhydrat aus essigsaurem Blei dargestellt und nicht vollkommen ausgewaschen, so enthält der Syrup noch basisch-essigsaures Bleioxyd eingemengt, wodurch die Krystallisation des Sinamins bedeutend erschwert wird (Will).

Man kann die Base auch darstellen durch Zusammenreiben von 1 Thl. Thiosinamin mit 5 Thln. Quecksilberoxyd; die flüssige schwarze Masse wird mit Aether ausgezogen, und das Filtrat abgedampft.

Das krystallisirte Sinamin enthält 1 Aeq. Wasser, seine Formel ist daher $C_8H_6N_2 + HO$; es bildet weisse glänzende Säulen des 1- und 1gliedrigen Systems. Das Sinamin ist geruchlos, schmeckt aber anhaltend bitter, es löst sich leicht in Wasser wie in Weingeist oder Aether, die Lösung reagirt alkalisch. Im Vacuum über Schwefelsäure verlieren die Krystalle etwas Wasser und damit ihren Glanz; sie schmelzen bei 100° C., wobei zuerst etwa $^2/_3$ des Krystallwassers fortgehen, und das Sinamin dann nach dem Erkalten als ein Syrup zurückbleibt, der an der Luft langsam wieder krystallisirt. Durch längeres Erhitzen wird das Sinamin wasserfrei und ist dann nach dem Erkalten eine weisse undurchsichtige schwach krystallinische Masse.

Das gelöste Sinamin hat stark basische Eigenschaften; es zersetzt beim Erhitzen die Ammoniaksalze und entwickelt Ammoniak daraus, es fällt die Eisenoxyd-, Bleioxyd-, Kupferoxyd- und Silberoxydsalze aus ihren Lösungen, und löst Chlorsilber. Der Niederschlag, welchen Sinamin in salpetersaurem Silberoxyd hervorbingt, ist weich und harzartig. Es bildet mit den meisten Säuren schwierig krystallisirbare Salze.

Chlorwasserstoff-Sinamin-Platinchlorid: $C_8H_6N . 2HCl + 2PtCl_2$. Wird wässeriges Sinamin mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid das Doppelsalz sehr allmälig in gelblichweissen Flocken ab; die Abscheidung erfolgt so langsam, dass wenn man die von dem ersten Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit längere Zeit stehen lässt, sich neue Quantitäten Salz von gleicher Zusammensetzung mit dem zuerst abgeschiedenen bilden. Das Salz hat nach dem Trocknen bei 110° bis 120° C. die angegebene Zusammensetzung.

Sinamin-Quecksilberchlorid: $C_8H_6N_2 + 2HgCl$. Dieser Niederschlag lässt sich als ein Mercursinammonium-Quecksilberchlorid, $\left.\begin{matrix}C_8H_6N_2\\Hg\end{matrix}\right\} Cl + HgCl$, ansehen, er wird beim Fällen des in Salzsäure gelösten Sinamins mit Quecksilberchlorid erhalten; der weisse Niederschlag ist sehr leicht zersetzbar, und muss daher nach dem Abfiltriren der Mutterlauge schnell einige Mal mit kaltem Wasser abgewaschen, dann sogleich zwischen Papier gepresst und über Schwefelsäure getrocknet werden.

Zersetzungen des Sinamins. Beim Erhitzen des Sinamins im Oelbad bis zu 160° oder 200° C. entwickelt sich Ammoniak, und es bleibt ein gelber harzartiger basischer Körper zurück, der in Wasser unlöslich ist, und dessen weingeistige Lösung alkalisch reagirt; die Lösung des Körpers in Salzsäure wird durch Quecksilberchlorid weiss, durch Platinchlorid gelb gefällt.

Salzsäuregas wird vom Sinamin absorbirt, aus der Masse entweicht bei gelindem Erwärmen Salmiak, und es bleibt ein voluminöser nicht näher untersuchter Rückstand. **Wässerige Salzsäure** wirkt in der Kälte nicht zersetzend auf Sinamin ein; beim Kochen damit bildet sich aber auch Salmiak, und Kali fällt aus dieser Lösung nun den gleichen harzartigen Körper, wie er beim Erhitzen des Sinamins für sich entsteht.

Setzt man das krystallisirte Sinamin der Einwirkung des **Schwefelwasserstoffgases** bei gelinder Wärme aus, so wird es sogleich schwefelgelb, schmilzt, und bildet eine braune Flüssigkeit, welche beim Erwärmen Wasser und Schwefelammonium abgiebt, während eine hellbraune durchsichtige Masse zurückbleibt, welche sich in Wasser und Weingeist löst; diese Lösungen färben die Bleisalze in der Kälte, ohne sie zu fällen, hellroth; beim Kochen bildet sich sogleich Schwefelblei.

Diese Zersetzungsproducte des Sinamins sind bis jetzt nicht näher untersucht.

Das Sinamin lässt sich vielleicht direct mit Jodäthyl u. s. w. verbinden, um so Verbindungen zu erhalten, in welche Aethyl und andere Radicale eingetreten sind.

Wie das Thiosinamin bei der Zersetzung Sinamin, so geben die zusammengesetzten Thiosinamine durch Entziehung von Schwefel und Wasserstoff wahrscheinlich auch entsprechende Sinamine; von diesen Verbindungen ist bis jetzt nur das

Sinäthylamin

von **Hinterberger**[1]) dargestellt. Seine Zusammensetzung ist $C_{12}H_{10}N_2 = C_8 \left. \begin{matrix} H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix} \right\} N_2$. Es wird dargestellt, indem ein Gemenge von Thiosinäthylamin mit Bleioxydhydrat erhitzt wird, so lange sich noch Schwefelblei bildet; die Masse wird dann in gleicher Weise, wie beim Sinamin angegeben ist, mit Wasser und Alkohol behandelt; aus dem beim Verdampfen der Lösungen bleibenden dunkelgelben Syrup scheidet sich das Sinäthylamin beim längeren Stehen fast vollständig ab; die krystallinische Masse wird abgepresst und dann aus Aether umkrystallisirt.

Das Sinäthylamin krystallisirt in dendritischen Nadeln, es schmeckt bitter, und ist in Wasser nicht löslich; in Alkohol oder Aether löst es sich, die Lösungen reagiren alkalisch. Es schmilzt bei 100° C., die farblose Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten, besonders rasch beim Berühren mit einem festen Körper, krystallinisch.

Chlorwasserstoff-Sinäthylamin-Platinchlorid, $C_{12}H_{10}N_2 \cdot HCl + PtCl_2$, wird erhalten durch Auflösen der Base in verdünnter Salzsäure und Fällen mit Platinchlorid. Bei Anwendung alkoholischer Lösung wird das Salz in warzenförmigen Krystallen erhalten.

Sinäthylamin-Quecksilberchlorid, $C_{12}H_{10}N_2 + 3HgCl$, wird durch Fällen des Sinäthylamins mit Quecksilberchlorid aus wässeriger Lösung erhalten; es ist ein weisser flockiger Niederschlag, der bei dem Trocknen im Wasserbade zu einer gelben harzartigen Masse schmilzt, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

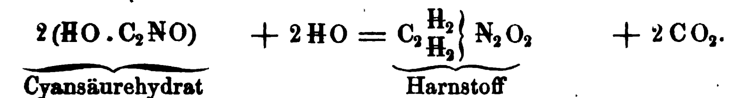
---

[1]) Literatur s. bei **Thiosinäthylamin**.

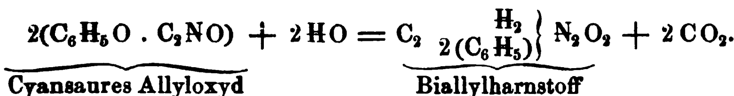
Sinapolin.

Biallylharnstoff. Diese organische sauerstoffhaltende Basis ist von Simon (1840) bemerkt, von Will näher untersucht, der dafür die empirische Formel $C_{14}H_{14}N_2O_2$ giebt; es lässt sich der Zusammensetzung nach ansehen als cyansaures Biallylammoniumoxyd; der Körper ist aber keinenfalls ein Salz, sondern wahrscheinlich der dem cyansauren Salz isomere Biallylharnstoff, $C_2\left.\begin{matrix}H_2\\2(C_6H_5)\end{matrix}\right\}N_2O_2$.

Das Allylrhodanür entsteht, ganz analog wie Harnstoff aus Cyansäurehydrat, aus cyansaurem Allyloxyd durch Einwirkung von Wasser (Hofmann und Cahours):



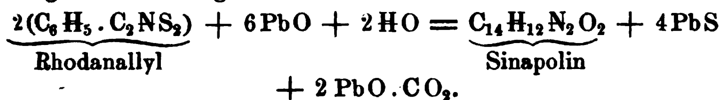
$$\underbrace{2(HO\,.\,C_2NO)}_{\text{Cyansäurehydrat}} + 2HO = \underbrace{C_2\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2O_2}_{\text{Harnstoff}} + 2CO_2.$$



$$\underbrace{2(C_6H_5O\,.\,C_2NO)}_{\text{Cyansaures Allyloxyd}} + 2HO = \underbrace{C_2\left.\begin{matrix}H_2\\2(C_6H_5)\end{matrix}\right\}N_2O_2}_{\text{Biallylharnstoff}} + 2CO_2.$$

Diese Bildungsweise spricht dafür, das Sinapolin als einen Harnstoff zu betrachten.

Das Sinapolin bildet sich aus dem Allylrhodanür durch Einwirkung stärkerer Basen bei Gegenwart von Wasser; es bilden sich hier neben Sinapolin, indem dem Senföl aller Schwefel und $^1/_8$ des Kohlenstoffs entzogen wird, Schwefelmetall und Kohlensäure; bei Anwendung von Kali und Natron bilden sich durch secundäre Zersetzungen Ammoniak und andere nicht näher untersuchte Producte. Bei Anwendung von Bleioxyd oder Baryt bilden sich diese weiteren Producte nicht. Die Bildung der angegebenen Producte aus Senföl durch Bleioxyd giebt die folgende Gleichung:



$$\underbrace{2(C_6H_5\,.\,C_2NS_2)}_{\text{Rhodanallyl}} + 6PbO + 2HO = \underbrace{C_{14}H_{12}N_2O_2}_{\text{Sinapolin}} + 4PbS + 2PbO\,.\,CO_2.$$

Man kann wohl annehmen, dass bei dieser Umsetzung das Allylrhodanür sich durch den Sauerstoff des Bleioxyds hier zuerst in cyansaures Allyloxyd ($C_6H_5O\,.\,C_2NO$) umwandelt, welches dann durch Einwirkung des Wassers, wie oben angegeben, zerfällt, wobei sich die Kohlensäure dann mit überschüssigem Bleioxyd verbindet.

Sehr rein wird das Sinapolin durch Zersetzung von cyansaurem Allyloxyd durch Erhitzen mit Wasser erhalten. Oder es wird aus Senföl dargestellt, dadurch dass man 1 Thl. des Oels mit 12 Thln. frisch gefälltem Bleioxydhydrat und 3 Thln. Wasser in einem verschlossenen Gefäss bei gelinder Wärme unter öfterem Umschütteln mehrere Tage digerirt, bis aller Geruch nach Senföl verschwunden ist; die Masse wird mit Wasser ausgekocht und heiss vom Rückstand abfiltrirt, worauf beim Erkalten des Filtrats sogleich das Sinapolin krystallisirt.

In gleicher Weise erhält man die Base durch Kochen von Senföl mit Barytwasser, Abdampfen der Lösung zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit heissem Weingeist.

Das Sinapolin bildet farblose glänzende Krystallblättchen, welche sich fettig anfühlen, sie lösen sich leicht in kochendem Wasser, die heiss gesättigte Lösung reagirt alkalisch; sie lösen sich auch in Weingeist und Aether.

Das Sinapolin schmilzt ohne Gewichtsverlust bei etwa 100° C., beim Erkalten erstarrt es krystallinisch; es lässt sich mit Wasserdämpfen unzersetzt überdestilliren; für sich vorsichtig erhitzt, sublimirt es, wobei ein kleiner Theil sich aber zersetzt. Bei 170° bis 180° C. wird es zerlegt, unter den Zerlegungsproducten findet sich Methylamin, Propylamin und Allylamin. In der Kälte löst es sich selbst in concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure ohne Zersetzung; beim Erhitzen mit diesen Säuren wird es zersetzt.

Das Sinapolin schmilzt in kochender Kalilauge, ohne dass sich dabei Ammoniak entwickelt.

Beim Erwärmen bis zum anfangenden Schmelzen absorbirt die Base 1 Aeq. trockenes Chlorwasserstoffgas ohne Bildung von Wasser; das Product der Einwirkung ist dickflüssig, es raucht an feuchter, nicht an trockener Luft. Die wässerige Lösung des Sinapolins wird durch Platinchlorid, sowie durch Quecksilberchlorid gefällt.

Allylrhodanür-Bisulfhydrat.

Senföl-Schwefelwasserstoff, Sulfosinapinsäure, Schwefelsenfsäure (Gmelin), Allylsulfocarbaminsäure (Gerhardt). Dieses sauerstofffreie und schwefelreiche Zerlegungsproduct des Senföls ist (1844) von Will [1]) entdeckt, und später von ihm genauer untersucht. Diese Sulfosäure ist nicht im isolirten Zustande dargestellt; nach der Zusammensetzung ihrer Verbindungen müsste ihre empirische Formel dann $= C_8 H_7 N S_4$ sein.

Nach Will's Untersuchung werden 1 oder 2 Aeq. Wasserstoff der Säure durch Metalle vertreten, und da die Verbindung die Elemente des Rhodanallyls und des Schwefelwasserstoffs enthält, so kann man sie als $C_6 H_5 Cy S_2 + 2 HS$ ansehen. Da nach den älteren Beobachtungen nur 1 Aeq. H durch Metall ersetzbar sein sollte, so war Gerhardt der Ansicht, die Säure sei eine Sulfcarbaminsäure, $HS . C_2 \left.\begin{matrix} S_3 \\ NH_2 \end{matrix}\right\}$, in welcher 1 Aeq. H durch Allyl ersetzt sei, daher die rationelle Formel der Allylsulfocarbaminsäure $HS . C_2 \left.\begin{matrix} S_3 \\ NH \\ (C_6 H_5) \end{matrix}\right\}$. Nachdem Will jetzt gezeigt hat, dass 2 Aeq. H durch Metall ersetzt werden können, passt diese Formel nicht. Der Zusammensetzung nach entspricht diese Verbindung dem Schwefelcyanbisulfhydrat oder Doppeltschwefelwasserstoff-Schwefelcyan von Zeise ($C_2 N S_2 + 2 HS$), dessen Entstehungsweise freilich sehr verschieden ist.

Verbindungen der Senfölschwefelwasserstoffsäure entstehen bei Zersetzung des Senföls durch concentrirte weingeistige Lösung von Kalihydrat (s. S. 573), sowie beim Behandeln des Oels mit in Alkohol gelö-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 30, u. Bd. XCII, S. 59. — Pharm. Centralbl. 1855, S. 50. — Annal. de chim. et phys. [3.] T. XLIII, p. 344. — Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 597.

stem Schwefelmetall oder Metallsulfhydrat. Es bilden sich hier entweder Verbindungen, welche 1 Aeq. Metall statt 1 Aeq. Wasserstoff, oder 2 Aeq. Metall für 2 Aeq. Wasserstoff enthalten: $\left.\begin{matrix}RS\\HS\end{matrix}\right\}.C_6H_5.CyS_2$ oder $2RS.C_6H_5CyS_2$.

Die Verbindungen sind leicht zersetzbar, sie lassen sich nicht ohne Veränderung aufbewahren; trocken zerfallen sie leicht unter Bildung von Schwefelmetall und Abscheidung von Senföl.

Allylrhodanür-Ammoniumsulfhydrat: $\left.\begin{matrix}NH_4S\\H\ S\end{matrix}\right\}.C_6H_5CyS_2$. Zur Darstellung des Salzes wird zu einer gesättigten und farblosen Lösung von Ammoniumsulfhydrat in starkem Alkohol Senföl hinzugetröpfelt; der Geruch des Oels verschwindet hierbei augenblicklich, die Flüssigkeit erhitzt sich, und erstarrt dann zu einem Brei von farblosen Blättchen, die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden. Das Salz ist jedoch wenig beständig, und zersetzt sich auch im trockenen Zustande bald.

Allylrhodanür-Bariumsulfuret: $2BaS.C_6H_5CyS_2 + 2HO$ (oder $6HO$). Wird die aus rohem Schwefelbarium dargestellte gelbe wässerige Lösung von Schwefelbarium mit Senföl in der Wärme gemischt, soweit dass dessen Geruch nicht mehr vollständig verschwindet, so scheidet sich beim Erkalten das Salz in farblosen oder schwach gelblichen Blättchen ab. Dasselbe Salz scheidet sich aus der wässerigen Auflösung auf Zusatz von Weingeist ab.

Es riecht nach Senföl, in der Wärme schmilzt es nicht, bei stärkerem Erhitzen verglimmt es.

Die Krystallblättchen enthalten 2, zuweilen 6 Aeq. Wasser; sie zerfallen an der Luft bald zu einem weissen Pulver.

Allylrhodanür-Bariumsulfhydrat: $\left.\begin{matrix}BaS\\H\ S\end{matrix}\right\}.C_6H_5CyS_2 + 4HO$. Das Salz wird erhalten, wenn man Senföl mit Wasser und etwas Weingeist mischt, und die Lösung nach Zusatz von Barythydrat oder von Schwefelbarium mit Schwefelwasserstoffgas übersättigt. Das Salz setzt sich in perlmutterglänzenden fettig anzufühlenden Blättchen ab; es ist sehr leicht löslich, und auch in Weingeist löslicher als das neutrale Salz, es bleibt daher bei Darstellung des letzteren in der Mutterlauge zurück.

Allylrhodanür-Bleisulfhydrat, $\left.\begin{matrix}PbS\\H\ S\end{matrix}\right\}.C_6H_5CyS_2$, ist von Will aus der alkalischen Flüssigkeit dargestellt, welche durch Behandlung des Senföls mit weingeistiger concentrirter Kalilösung erhalten ward. Nachdem durch Wasserzusatz das gebildete Oel (s. S. 573) abgeschieden ist, wird die Flüssigkeit, ohne sie einzudampfen, mit dem etwa 200fachen Wasser oder so stark verdünnt, dass bei der jetzt folgenden Sättigung mit Essigsäure sich keine Trübung mehr zeigt. Auf Zusatz von essigsaurem Blei fällt nun das Salz sehr fein vertheilt nieder; durch Schütteln bilden sich aber gelbe käsige Flocken, von welchen sich die Flüssigkeit leicht abgiessen lässt. Der Niederschlag wird dann abgewaschen, gepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Der Niederschlag zeigt sich, weil eine geringe Zersetzung nicht zu vermeiden ist, grau oder selbst schwarz gefärbt. Bei 100° C. zersetzt sich das trockene Salz unter Bildung von Senföl und Schwefelblei; verdünnte

Säuren entwickeln aus dem Salz viel Schwefelwasserstoff, hierbei zeigt sich dann nicht der Geruch nach Senföl.

Allylrhodanür-Calciumsulfhydrat. Kalkmilch mit Senföl und etwas Weingeist gemischt, giebt nach dem Uebersättigen mit Schwefelwasserstoffgas, eine klare Lösung, welche nicht mehr nach Senföl riecht, und beim Abdampfen eine schwach gelblich gefärbte Gallerte giebt. Das Salz zersetzt sich schon beim Trocknen unter Freiwerden von Senföl.

Allylrhodanür-Kaliumsulfuret: $2KS . C_6H_5CyS_2$. Eine Lösung von Senföl in weingeistiger Lösung von Einfach-Schwefelkalium giebt beim Abdampfen das neutrale Salz in weissen körnigen wasserfreien Krystallen, welche beim Erhitzen Senföl abgeben, ohne ihre Farbe zu verändern.

Die Kaliumverbindung ist früher von Will durch Behandeln des Allylrhodanürs (s. d. Verwandlungen S. 573) mit weingeistiger Lösung von Kalihydrat dargestellt; aus der Flüssigkeit wird zuerst die dabei entstandene ölige Substanz mit Wasser abgeschieden, und dann die Flüssigkeit nicht zu stark abgedampft, wobei das Kaliumsalz krystallisirt. Oder die weingeistige Flüssigkeit wird nach Abscheidung des kohlensauren Kalis zuerst abgedampft, dann das Oel mit Aether ausgezogen und der Rückstand heiss mit absolutem Alkohol behandelt, aus welchem nun die Kaliumverbindung krystallisirt. Sie ist nicht ganz rein, lässt sich aber wohl nicht weiter reinigen. Beim Erhitzen giebt sie Senföl und Schwefelkalium; mit verdünnter Säure zersetzt, entwickelt sie Senföl, aber kein Schwefelwasserstoffgas.

Bei Neutralisation der nicht stark verdünnten Lösung mit Essigsäure scheidet sich schnell Schwefel ab; die davon abfiltrirte Flüssigkeit ist selbst in der Wärme geruchlos, mit Bleioxydsalzen giebt sie einen gelbrothen, mit Kupferoxydsalzen einen zeisiggrünen Niederschlag. Auch wenn man die Niederschläge sogleich auf das Filter bringt und mit kaltem Wasser abwäscht, färben sie sich bald dunkler und werden zuletzt schwarz; es bildet sich hier Schwefelmetall und zugleich zeigt sich der Geruch nach Senföl.

Salpetersaures Silber giebt einen Niederschlag, der sich noch schneller als der Blei- oder Kupferniederschlag zersetzt.

Wenn beim Behandeln des Senföls mit weingeistiger Schwefelkaliumlösung sich die Krystalle $2KS . C_6H_5CyS_2$ abgesetzt haben, so scheiden sich aus der Mutterlauge bei längerem Stehen schwach gelblich gefärbte nadelförmige Krystalle ab, welche 25 Proc. Kalium enthalten; danach entsprächen sie der Formel $KS . C_6H_5CyS_2$; sie unterscheiden sich also von den anderen Salzen mit 1 Aeq. RS dadurch, dass sie 1 Aeq. HS weniger enthalten als diese. Ob das Salz wirklich diese Zusammensetzung hat, muss eine weitere Untersuchung desselben zeigen, indem bis jetzt nur das Kalium, nicht auch die anderen Bestandtheile bestimmt wurden.

Allylrhodanür-Natriumsulfhydrat: $\left.\begin{matrix}NaS\\HS\end{matrix}\right\} . C_6H_5CyS_2 + 6HO$. Aus einer warmen weingeistigen Lösung von Natriumsulfhydrat scheidet sich auf Zusatz von Senföl beim Erkalten das Natriumsalz in perlmutterglänzenden fettig anzufühlenden Blättchen ab. Das Salz zersetzt sich leicht beim Aufbewahren; beim Erhitzen schmilzt es und entwickelt dann Senföl.

Fe.

Allylsulfuret. Diese flüchtige ölartige Verbindung ist zuerst von Wertheim dargestellt und untersucht. Ihre Zusammensetzung ist C_6H_5S. Sie bildet den Hauptbestandtheil des Knoblauchöls (aus *Allium sativum*), und ist von Wertheim [1]) zuerst erkannt und abgeschieden; sie findet sich ferner im Oel von *Allium cepa;* dann im Oel des Samens und der Blätter von *Thlaspi arvense* (hier mit $^1/_9$ Senföl gemengt), in geringerer Menge auch im Oel aus *Erysimum alliaria*, welches letztere aber nur etwa $^1/_{10}$ Allylsulfür enthält (Pless [2]). Das Kraut und der Samen von *Lepidium ruderale*, *L. sativum* und *L. campestre*, wie die Wurzeln des Rettigs, *Raphanus sativus*, und der Samen von *Brassica napus*, *Cochlearia draba* und *Cheiranthus annuus* geben bei der Destillation mit Wasser ein dem Knoblauchöl ähnliches schwefelhaltendes Oel (Pless).

Das Oel von *Asa foetida* (s. d.) enthält ein flüchtiges Oel, welches dem Knoblauchöl jedenfalls verwandt ist, aber eine verschiedene Zusammensetzung zeigt, unter gewissen Umständen jedoch auch ähnliche Reactionen wie dieses giebt; es enthält möglicherweise ein Allylpersulfuret.

Das Allylsulfuret kann auch durch Zersetzung des Allylrhodanürs mittelst Schwefelkalium künstlich dargestellt werden.

Man erhält es rein aus dem Knoblauchöl. Das durch Destillation der zerstossenen Knoblauchzwiebeln mit Wasser dargestellte rohe Oel enthält verschiedene fremde Theile. Es wird zur Darstellung des reinen Sulfurets zuerst für sich im Kochsalzbade rectificirt, wobei etwa $^2/_3$ davon übergehen; das Uebergegangene wird für sich wiederholt rectificirt, bis es farblos geworden ist. Es enthält jetzt noch geringe Mengen Allyloxyd (s. d.), und wahrscheinlich ein höheres Allylsulfuret, beide vielleicht aus dem Allylsulfuret gebildet durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft. Nachdem das Oel mittelst Chlorcalcium vollständig entwässert ist, wird es mit einigen Stückchen Kalium in Berührung gebracht; dieses entzieht zunächst dem Persulfid den überschüssigen Schwefel und überzieht sich dadurch mit einer leberbraunen Schichte; darauf wird aber auch das Allyloxyd unter Gasentwickelung (Allylgas?) zersetzt. Sobald kein Gas mehr entwickelt wird, destillirt man das Oel von dem Rückstand ab, und hat nun reines Allylsulfuret. 1 Thl. rohes Knoblauchöl giebt etwa $^2/_3$ Theile rectificirtes Oel, und gegen $^1/_2$ Thl. reines Allylsulfuret.

Bringt man Senföl in einer zugeschmolzenen knieförmig gebogenen Glasröhre mit Einfach-Schwefelkalium zusammen und erhitzt einige Zeit auf etwas über 100° C., wobei man die Röhre senkrecht gestellt hat, damit die condensirten Dämpfe in die Masse zurückfliessen, und destillirt dann das flüssige Oel in den leeren kalt gehaltenen Schenkel des Rohres, so hat man jetzt fast reines Allylsulfuret, während Kaliumrhodanür im Rückstande bleibt. Es hat hier also ein einfacher Austausch von Schwefel gegen Rhodan stattgefunden, eine Umsetzung, die in wissenschaftlicher Hinsicht von grossem Interesse ist, weil sie keinen Zweifel darüber lässt, dass im Senföl und Knoblauchöl dasselbe Radical enthalten ist, da sich aus dem Sulfuret wieder Allylrhodanür darstellen lässt (vergl. Verwandlungen des Allylrhodanürs).

Das Allylsulfuret oder reine Knoblauchöl ist eine wasserhelle, das

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LI, S. 289, u. Bd. LV, S. 297.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVIII, S. 36.

Licht stark brechende Flüssigkeit, welche den eigenthümlichen durchdringenden Geruch der Zwiebel im hohen Grade besitzt, jedoch nicht so unangenehm riecht wie das rohe Oel. Es ist leichter als Wasser, aber schwer darin löslich; in Alkohol oder Aether löst es sich leicht. Unter dem Druck seiner eigenen Dämpfe kann es im Sieden erhalten werden, ohne dabei eine Zersetzung zu erleiden.

Das Allylsulfuret wird von verdünnten Säuren nicht zersetzt; es absorbirt trockenes Salzsäuregas, und bildet damit eine dunkelblaue Flüssigkeit, welche sich beim Verdünnen mit Wasser, oder beim Erhitzen für sich wieder entfärbt. Rauchende Salpetersäure wirkt sehr heftig auf das Oel ein, es bilden sich hier neben Schwefelsäure und Oxalsäure gelbliche Flocken. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte mit purpurrother Farbe, auf Zusatz von Wasser scheidet das Oel sich, wie es scheint, unverändert ab. Von Kalium wird es auch in der Wärme nicht angegriffen, und lässt sich unverändert davon abdestilliren. Die aus dem Knoblauchöl durch Quecksilberchlorid abgeschiedene Quecksilberverbindung (s. d. unten), welche Allylsulfuret enthält, giebt beim Erhitzen mit Schwefelcyankalium in einem zugeschmolzenen Glasrohr Allylrhodanür.

Das Allylsulfuret fällt nicht die wässerigen oder weingeistigen Lösungen von essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd oder essigsaurem Kupferoxyd, und nicht die Lösungen von arseniger Säure oder Arsensäure in Schwefelammonium. Es fällt die Lösungen von Gold-, Palladium-, Platin-, Quecksilber- und Silbersalzen; es bilden sich hier Verbindungen von Schwefelallyl mit den entsprechenden Schwefelmetallen, Sulfosalze, in welchen das Allylsulfuret als Base auftritt.

Der in Goldchlorid durch Schwefelallyl hervorgebrachte Niederschlag ist schön gelb, er backt aber bald harzartig zusammen und überzieht sich dann mit einem Goldhäutchen.

Wird salpetersaures Silber in wässerigem Ammoniak gelöst mit überschüssigem Schwefelallyl versetzt, so bildet sich neben salpetersaurem Ammoniak, Allyloxyd, welches sich in farblosen ölartigen Tropfen auf der Flüssigkeit abscheidet, und zugleich entsteht ein weisser oder blass gelblicher Niederschlag, eine Verbindung von Schwefelsilber mit Allylsulfuret. Bleibt der Niederschlag unter der Flüssigkeit stehen, so verwandelt er sich sehr rasch in schwarzes Schwefelsilber. Wird er zuerst mit Alkohol abgewaschen und dann zwischen Papier gepresst, so zerfällt er beim Erhitzen auf 100° C. sogleich in flüchtiges Schwefelallyl und zurückbleibendes Schwefelsilber.

Allyl-Palladiumsulfuret: $2\,C_6H_5S\,.\,3\,PdS$. Wird zu einer wässerigen Auflösung von salpetersaurem Palladiumoxydul tropfenweise Schwefelallyl gesetzt, so aber, dass das Palladiumsalz im Ueberschuss bleibt, so scheidet das Allyl-Palladiumsulfuret sich als ein lockerer kermesbrauner Niederschlag ab, dessen Farbe bald dunkeler, bald heller erscheint, je nach der Concentration der angewandten Flüssigkeiten. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, und bildet, nach dem Auswaschen getrocknet, ein geruchloses und geschmackloses Pulver, welches, bis 100° C. erwärmt, den Geruch des Knoblauchöls zeigt, bei stärkerem Erhitzen verglimmt es unter Entwickelung von schwefliger Säure und mit Hinterlassung von metallischem Palladium. Rauchende Salpetersäure bewirkt eine rasche Oxydation des Oels, und dabei Bildung von Schwefelsäure.

Wird das salpetersaure Palladiumoxydul mit Knoblauchöl, beides in weingeistiger Lösung gefällt, so entsteht auch ein schön kermesbrauner Niederschlag des Sulfosalzes, dieser enthält aber immer metallisches, durch Reduction des salpetersauren Salzes mittelst Alkohol entstandenes Palladium beigemengt.

Bei der Bildung des Allyl-Palladiumsulfurets aus dem Palladiumoxydulsalz scheint der Sauerstoff des Palladiumoxyduls sich auf das Allyl zu übertragen, und ein Doppelsalz von salpetersaurem Palladiumoxydul mit Allyloxyd zu entstehen, welches in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Es ist Wertheim nicht gelungen, dieses Salz aus der Mutterlauge abzuscheiden; dass es darin enthalten ist, dafür spricht die Existenz des analogen leicht krystallisirbaren Silbersalzes, sowie das Verhalten der weingeistigen Lösung von salpetersaurem Palladium für sich und bei Zusatz von Allylsulfuret; lässt man diese nämlich für sich stehen, so wird die Flüssigkeit durch fast vollständige Reduction des Palladiums bald nahezu farblos. Setzt man der weingeistigen Flüssigkeit aber etwas Knoblauchöl zu, so ist die über dem niedergefallenen ganz unlöslichen Schwefelsalz stehende Flüssigkeit tief rubinroth, und verliert auch nach längerer Zeit nicht ihre Farbe; es lässt sich kaum zweifeln, dass diese Färbung durch die Gegenwart einer solchen Allyloxydverbindung verursacht ist.

Palladiumchlorür giebt mit Knoblauchöl einen feuergelben Niederschlag, der wohl eine der Quecksilberverbindung entsprechende Verbindung von Chlorsalz und Sulfosalz enthält.

Allyl-Platinsulfuret, $C_6H_5S . PtS_2$, entsteht, wenn man die gleich zu beschreibende Doppelverbindung von Allyl-Platinsulfuret und Allyl-Platinchlorid mit Schwefelammonium übergiesst, und unter häufigem Schütteln längere Zeit damit in Berührung lässt. Die gelbe Farbe des ersteren geht dabei in licht Kermesbraun über, und die Flüssigkeit enthält nachher Chlorammonium aufgelöst. Der kermesbraune Niederschlag ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich und besitzt, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, die obige Zusammensetzung. Wenn man denselben bis auf 100° C. erhitzt, so entweicht eine bestimmte Menge Schwefelallyl, und eine etwas dunkler gefärbte Verbindung bleibt zurück, deren Zusammensetzung durch die Formel $5 C_6H_5S . 6 PtS_2$ oder $3 (C_6H_5S . PtS_2) + 2 C_6H_5S . 3 PtS_2$ ausgedrückt werden kann. Durch stärkeres Erhitzen, bis 140° C., erleidet sie keine weitere Veränderung; aber wenn die Temperatur bis 150° — 160° C. gesteigert wird, so entweicht eine neue Portion Schwefelallyl und man erhält eine etwas dunkler gefärbte Verbindung, welche auf 3 Aeq. Schwefelplatin 2 Aeq. Schwefelallyl enthält $= 2 C_6H_5S . 3 PtS_2$.

Das Allyl-Platinsulfuret bildet ein eigenthümliches Doppelsalz mit Allyl-Platinchlorid, $3(C_6H_5S . PtS_2) + (C_6H_5Cl . PtCl_2)$, welches entsteht, wenn man eine wässerige oder besser weingeistige Lösung von Platinchlorid mit Schwefelallyl versetzt. Nach Zusatz von so viel Wasser, dass sich eben eine starke Trübung zeigt, scheidet es sich bald darauf als ein reichlicher gelber Niederschlag ab, welcher dem Platinsalmiak sehr gleicht. Eine grössere Menge Wasser fällt dasselbe in Gestalt eines gelbbraunen harzartigen Körpers, welcher in diesem Zustande schwierig zu reinigen ist. Jene gelbe Verbindung ist in Wasser beinahe unlöslich, und auch in Alkohol und Aether, nachdem sie sich einmal abgeschieden hat, schwer löslich. Durch Waschen mit Alkohol

und Wasser gereinigt, verträgt sie eine Temperatur von 100° C., ohne sich zu verändern; bei stärkerem Erhitzen wird sie missfarbig und zuletzt schwarz von Schwefelplatin, welches als ein poröses Pulver zurückbleibt. Von rauchender Salpetersäure wird sie aufgelöst und rasch oxydirt. Salzsäure und Alkalien, sowie Schwefelwasserstoff verändern sie nicht. Mit Schwefelammonium verwandelt sie sich in Allyl-Platinsulfuret.

Die Entstehungsweise und Zusammensetzung der beschriebenen Doppelverbindung setzt eine gleichzeitige Bildung von Allylchlorür voraus, welches in der Mutterlauge aufgelöst sein muss. Wertheim hält es für wahrscheinlich, dass es darin mit Chlorplatin zu einem Doppelsalz verbunden ist, dessen Leichtlöslichkeit der Trennung vom beigemengten überschüssigen Platinchlorid grosse Schwierigkeiten entgegensetzt. Bei Anwendung einer sehr concentrirten alkoholischen Lösung von Chlorplatin erhielt er mehrere Male goldglänzende Krystallschuppen, die jedoch bei der geringsten Verdünnung mit Wasser augenblicklich wieder verschwanden. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass sie die vermuthete Zusammensetzung haben.

Allyl-Quecksilbersulfuret, $C_6H_5S + 2HgS$, scheint zu entstehen, wenn man das gleich zu beschreibende Doppelsalz dieser Verbindung mit Allyl-Quecksilberchlorid durch Kali fällt und das ausgeschiedene gelbe Quecksilberoxydhydrat mit verdünnter Salpetersäure auszieht. Ob der hierbei zurückbleibende weisse Körper die obige Zusammensetzung hat, ist durch die Analyse noch zu bestätigen.

Beim Vermischen concentrirter alkoholischer Auflösungen von Schwefelallyl und Sublimat entsteht ein reichlicher weisser Niederschlag, welcher sich durch längeres Stehen und Zusatz von Wasser noch vermehrt; er besteht aus einem Gemenge zweier Verbindungen, von denen die eine durch Kochen mit Alkohol ausgezogen werden kann. Die darin gelöste Substanz, welche nur den kleinsten Theil des ursprünglichen Niederschlages ausmacht, wird durch Zusatz einer hinreichenden Menge Wasser nach längerem Stehen fast vollständig gefällt. Sie bildet nach dem Auswaschen und Trocknen ein schweres, weisses, in Wasser unlösliches, in Aether und Alkohol schwierig lösliches Pulver, welches in directem Sonnenlichte und in höherer Temperatur geschwärzt wird. Beim Erhitzen in einer Glasröhre sublimirt Quecksilberchlorür mit metallischem Quecksilber gemengt. Ihrer rationellen Zusammensetzung entspricht die Formel: $(C_6H_5Cl \,.\, 2HgCl) + (C_6H_5S \,.\, 2HgS)$. Durch Einwirkung von Kalilauge, welche Quecksilberoxyd fällt, scheint besonders das erste Glied dieser Verbindung zersetzt zu werden. Durch Behandeln des Doppelsalzes mit Schwefelcyankalium wird Allylsulfocyanür (Senföl) erhalten.

Der in Alkohol unlösliche Theil des Quecksilberniederschlages enthält dieselben Elemente wie der lösliche Theil, er enthält noch auf 6 Aeq. C 5 Aeq. H; er enthält aber mehr Quecksilber. Genauer ist seine Zusammensetzung nicht bekannt. *Fe.*

Allylwasserstoff, Propylen, Metaceten, Tritylen. Diese in die Reihe der Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel C_nH_n gehörende gasförmige Verbindung ist (1851) von Reynolds entdeckt; sie hat die Formel C_6H_6. Dieses Gas steht in ganz gleicher Beziehung zum Propylalkohol $(HO \,.\, C_6H_7O)$, wie das ölbildende Gas (Aethylen) (C_4H_4) zum Aethylalkohol $(HO \,.\, C_4H_5O)$, daher nannte

Reynolds es Propylen. Da, nach Kolbe, das ölbildende Gas ein Vinylwasserstoff ($C_4H_3 . H$) ist, so musste man danach auch das Propylen als eine Wasserstoffverbindung des Radicals C_6H_5 betrachten; Kolbe vermuthete, dass dieses Radical nicht bloss isomer, sondern identisch mit dem Allyl des Knoblauchöls u. s. w. sei; diese Vermuthung hat sich durch die späteren Versuche von Zinin, von Berthelot und de Luca (s. Allyl) als unzweifelhaft richtig erwiesen, und das Propylen ist daher Allylwasserstoff $= C_6H_5 . H$.

Das Propylen wird auf sehr verschiedene Weise dargestellt; es entsteht, gemengt mit anderen Gasen, von denen es bis jetzt nicht getrennt ist, beim Glühen von Amyloxydhydrat für sich (Reynolds); es bildet sich auch ferner beim Erhitzen des genannten Alkohols mittelst überschüssigen Kali-Kalks (Cahours [1]), oder indem man Valeriansäuredämpfe durch eine glühende leere oder mit Bimssteinstücken gefüllte Röhre leitete, oder sie mit überschüssigem kaustischen Baryt zum Glühen erhitzte (Hofmann [2]). Wie Valeriansäure verhalten sich die höheren derselben homologen flüchtigen Fettsäuren. Reiner als durch diese Zersetzungen wird das Propylengas durch Zersetzung von Glycerin mittelst Jodphosphor erhalten, oder durch Zersetzen von Allyljodür; ferner wird es bei der trockenen Destillation gleicher Aequivalente oxalsauren und essigsauren Alkalis erhalten. In geringer Menge bildet es sich bei der trockenen Destillation von butteressigsaurem Baryt oder Bleioxyd; doch ward von 500 Grm. butteressigsaurem Salz nur 1 Grm. Allylchlorür-Chlorwasserstoff erhalten (Limpricht und Usler [3]). Endlich bildet sich auch bei der Elektrolyse von buttersaurem Kali in concentrirter Lösung am Sauerstoffpol neben Kohlensäure ein eigenthümlich aber stark riechendes Gas, welches mit leuchtender Flamme brennt, und das, wenn man aus der Analogie der Zersetzung des valeriansauren Kalis unter gleichen Verhältnissen auf die Umwandlung des buttersauren Salzes schliessen darf, Propylengas sein muss.

Zur Darstellung von Allylwasserstoff aus Amylalkohol, durch Zersetzen desselben bei Rothglühhitze, leitet man die Dämpfe aus siedendem Fuselöl durch ein langes Rohr von schwer schmelzbarem Glase, welches in einem Elementaranalysen-Ofen zur mässigen Rothglühhitze gebracht ist; die hierbei sich bildenden gasförmigen Producte gehen aus dem vorderen Ende der Glasröhre durch einen Liebig'schen Kühlapparat, treten aus demselben in eine mit Wasser gefüllte Woulff'sche Flasche, worin die condensirbaren Producte, besonders unzersetztes Fuselöl gemengt mit einer ziemlichen Quantität flüssiger, nicht weiter untersuchter Zersetzungsproducte zurückbleiben, während endlich die gasförmigen Producte mittelst eines Gasleitungsrohres in ein Gasometer treten. Die Beschaffenheit und die Menge der hierbei sich bildenden Gase hängt wesentlich von der Temperatur ab; ist die Hitze nicht hinreichend stark, so geht der grösste Theil des Fuselöls unzersetzt über, und es bildet sich überhaupt nur wenig Gas. Bei zu starkem Erhitzen bildet sich dagegen fast nur Sumpfgas. Es ist deshalb zweckmässig, ein Glasrohr statt eines eisernen Rohres anzuwenden. Bei einer gut ausgeführten Operation wird eine reichliche Menge von Gas erhalten, welches zur Hälfte etwa aus Allylwasserstoff, übrigens

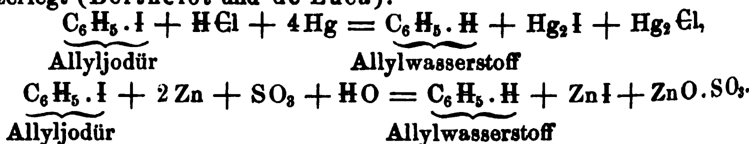
[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXX, p. 142. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVII, S. 162. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIV, S. 329.

hauptsächlich wahrscheinlich aus Grubengas besteht. Das Gasgemenge brennt mit hellleuchtender Flamme; es ist jedoch bis jetzt nicht gelungen, den Allylwasserstoff von dem beigemengten Gase zu trennen (Reynolds [1]).

Rein ist das Allylwasserstoffgas zuerst von Berthelot und de Luca [2]) durch Zersetzung von Jodpropylen oder Allyljodür dargestellt. Man erhält es neben der Jodverbindung, wenn man gleiche Theile krystallisirten Jodphosphor (PI_2) und syrupsdickes Glycerin in einer Retorte erwärmt; es tritt hier bald eine heftige Reaction ein, bei welcher Allyljodür und Wasser überdestilliren, während sich Allylwasserstoff entwickelt, dem im Anfange etwas Phosphorwasserstoffgas beigemengt ist; in der Retorte bleibt dabei unzersetztes Glycerin zurück, gemengt mit einer geringen Menge einer jodhaltigen organischen Verbindung, mit Sauerstoffverbindungen von Phosphor und etwas rothem Phosphor. Man erhält noch Propylengas, wenn man weniger Glycerin als Phosphorjodür nimmt; waren 3 Thle. Jodphosphor auf 2 Thle. Glycerin genommen, so ist der Rückstand eine schwarze nicht flüchtige Substanz. Bei diesen Zersetzungen ist das Allyljodür (s. d.) immer das Hauptproduct, und der Allylwasserstoff bildet sich nur in geringerer Menge, so dass man auf 9 bis 18 Aeq. (60 bis 120 Thle.) Jodphosphor nur 1 Aeq. (1 Thl.) Propylengas bekommt. Dieses tritt daher unzweifelhaft nur als secundäres Zersetzungsproduct auf.

In grösserer Menge stellt man den Allylwasserstoff durch Zersetzen von Jodallyl mittelst Quecksilber und Salzsäure oder durch Einwirkung von Wasserstoffgas im Entstehungsmoment dar. Man stellt sich zu dem Ende Allyljodür (s. d.) dar, bringt etwa 30 Gramm davon in einem Kolben mit Gasleitungsrohr mit 150 Grm. Quecksilber und 50 bis 60 Grm. concentrirter Chlorwasserstoffsäure in Berührung, und erwärmt gelinde; es findet bald die Zersetzung statt, wobei sich dann Propylengas entwickelt, dem noch etwas Salzsäuregas, sowie der Dampf eines chlor- oder jodhaltigen Körpers beigemengt ist, von welchen Unreinigkeiten es vollständig befreit wird, indem man es durch ein auf — 40° C. erkaltetes Rohr leitet. Man erhält etwa 3 Liter Propylengas.

In derselben Weise wie durch Quecksilber und Salzsäure wird das Jodpropylen durch Behandeln mit Zink und verdünnter Schwefelsäure zerlegt (Berthelot und de Luca):



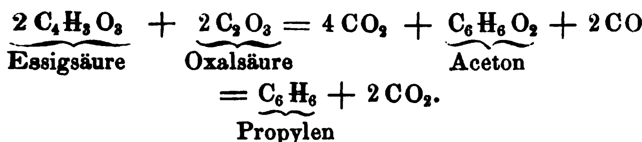
$$\underbrace{C_6H_5.I}_{\text{Allyljodür}} + HCl + 4Hg = \underbrace{C_6H_5.H}_{\text{Allylwasserstoff}} + Hg_2I + Hg_2Cl,$$

$$\underbrace{C_6H_5.I}_{\text{Allyljodür}} + 2Zn + SO_3 + HO = \underbrace{C_6H_5.H}_{\text{Allylwasserstoff}} + ZnI + ZnO.SO_3.$$

Wird ein inniges Gemenge von oxalsaurem und essigsaurem Salz mit alkalischer Base erhitzt, so bildet sich bei der trockenen Destillation derselben Propylengas und Kohlensäure, zugleich aber in geringer Menge eine ölige Substanz, wie bei der Darstellung des Acetons; man kann hierbei annehmen, dass das Aceton aus der Essigsäure und das Kohlenoxydgas aus der Oxalsäure hier im Entstehungsmoment zusammentreten, und Propylengas und Kohlensäure bilden, welche letztere sich abscheidet:

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVII, S. 114. — [2]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. XLIII, p. 257; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 306.



$$\underbrace{2\,C_4H_3O_3}_{\text{Essigsäure}} + \underbrace{2\,C_2O_3}_{\text{Oxalsäure}} = 4\,CO_2 + \underbrace{C_6H_6O_2}_{\text{Aceton}} + 2\,CO$$
$$= \underbrace{C_6H_6}_{\text{Propylen}} + 2\,CO_2.$$

Um in dieser Weise Propylengas darzustellen, werden gleiche Aequivalente essigsaures und oxalsaures Kali, damit sie innig gemengt sind, zuerst in Wasser gelöst, zur Trockne abgedampft, worauf die trockene Masse in einer Retorte bei langsam steigender Temperatur destillirt wird; das sich entwickelnde Gas wird zuerst durch Schwefelsäure geleitet, um eine ölige Substanz zurückzuhalten, und dann aufgesammelt (Dusars [1]).

Das reine Propylengas, aus Jodpropylen dargestellt, ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem, dem ölbildenden Gas ähnlichem aber etwas phosphorartigem Geruch, und einem süsslichen erstickenden Geschmack; es hat ein specif. Gewicht von 1,498, was einer Condensation eines Aequivalents auf 4 Vol. Gas (berechnet 1,47) entspricht. Durch blosse Temperaturerniedrigung, selbst auf — 40° C., lässt sich das Gas nicht condensiren. Wird das Gas in die Spitze einer mit Quecksilber gefüllten Glasröhre gebracht, so wird es beim Erwärmen des Metalls durch die Ausdehnung desselben condensirt, bei einem Druck, der zwischen dem zur Condensation des Ammoniaks und dem zur Condensation der Kohlensäure nöthigen zu liegen scheint, 1 Vol. Wasser absorbirt $^1/_{10}$ bis $^1/_6$ Vol. des Gases, während 1 Vol. absoluter Alkohol 12 bis 13 Vol., und 1 Vol. krystallisirte Essigsäure etwa 5 Vol. von Propylengas absorbirt. Rauchende Schwefelsäure absorbirt das Gas in reichlicher Menge; im gewöhnlichen Schwefelsäurehydrat löst das Allylwasserstoffgas sich fast eben so leicht, wie Kohlensäuregas in Kalilauge; es bildet sich dabei unter Wärmeentwickelung Propylätherschwefelsäure ($HO \cdot SO_3 + C_6H_7O \cdot SO_3$), welche mit Wasser verdünnt bei der Destillation Propylalkohol giebt (Berthelot [2]). Chlor und Brom verbinden sich sogleich damit, eben so das Jod unter Einwirkung des Sonnenlichts; es bilden sich hier zunächst Verbindungen von Allylchlorid mit Chlorwasserstoff oder die entsprechenden Brom- oder Jodverbindungen. Bei fortgesetzter Einwirkung des Chlors oder Broms bilden sich Allylverbindungen, in welchen der Wasserstoff des Radicals zum Theil durch Chlor oder Brom substituirt ist (s. Allylbromide und Allylchloride). Rauchende Salzsäure absorbirt das Propylengas langsam in der Kälte, aber leicht bei 100° C., beide vereinigen sich dabei zu Propylchlorür (s. d.) $= C_6H_7Cl$ (Berthelot).

Fe.

Alm s. Alben.

Almandin. Der schön rothe, ganz durchsichtige Granat, der edle Granat (s. Granat). *P.*

Aloe. Dieses sehr geschätzte Arzneimittel ist der eingetrocknete Saft aus den fleischigen Blättern mehrerer kraut- und baumartigen Pflanzenspecies, welche zum Geschlecht der Aloe und zur Familie der

---

[1]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. XLV, p. 389; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 127. — [2]) Compt. rend. de l'acad. T. XL, p. 102; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIV, S. 78.

Asphodeleen gehören, vorzugsweise im südlichen Afrika heimathlich sind, aber auch in der Berberei, in Ost- und Westindien, in Arabien, Syrien, Griechenland und Sicilien vorkommen. Der die Aloe liefernde Saft scheint in besonderen langen Gefässen secernirt zu werden, welche, in den Blättern zu 3 bis 5 vereinigt, zwischen einem ungefärbten Zellgewebe, welches hauptsächlich Gummi oder Eiweiss führt, und einer unter der Oberhaut liegenden grünen Zellenschicht, welche Chlorophyll und Krystalle von oxalsaurem Kalk enthält, vertheilt sind, so jedoch, dass die von ihnen gebildeten Stränge nicht ununterbrochen von unten nach oben durch das ganze Blatt hindurchgehen. Trifft man beim Durchschneiden der Blätter auf diese Stränge, so fliesst der Saft aus. Nach Buchner [1]) erhält man aus den frischen Blättern von *Aloe succotrina* durch gelindes Pressen einen etwas trüben Saft von gelber Farbe, welcher balsamisch riecht, bitter schmeckt und sauer reagirt. An der Luft wird er allmälig dunkel und zuletzt roth. Durch Salpetersäure oder eine Mischung von chromsaurem Kali mit Schwefelsäure entsteht die Röthung sogleich. Mit schwefelsaurem Eisenoxydul wird der Saft pistaciengrün, später violett, mit Eisenchlorid färbt er sich im concentrirten Zustande schwarz, im verdünnten gleichfalls violett. Die Blätter von *Aloe arborescens* liefern einen farblosen, sich nur langsam gelb und später braun, aber nicht roth färbenden Saft von schwächerem Geruche, der ebenfalls sauer reagirt, bitter schmeckt aber durch Salpetersäure oder Chromsäure dunkelgelb, durch schwefelsaures Eisenoxydul bräunlich gefärbt wird.

Im Handel kommen mehrere Sorten Aloe vor, die zich schon durch ihr äusseres Ansehen von einander unterscheiden, nämlich: 1) *Aloe hepatica* (syn. *Graeca* und *Arabica*), Leber-Aloe. Sie wird in Griechenland und dem Archipel aus *Aloe vulgaris*, sowie in Yemen aus derselben Pflanze, vielleicht auch aus *Aloe succotrina* und *purpurascens* bereitet, indem man den ausgepressten Saft der Blätter absetzen und an der Sonne eintrocknen lässt. Sie bildet unregelmässige, röthlich leberfarbene Massen, welche auf dem glänzenden Bruche eigenthümliche schwarzbraune Streifen zeigen und sich leicht zu einem rhabarbergelben Pulver zerreiben lassen.

2) *Aloe Barbadensis* (Barbadoes-Aloe). Diese Art soll nach Faber [2]) auf den Inseln Barbadoes und Jamaika aus dem Safte von *Aloe vulgaris* gewonnen werden in der Art, dass man die abgeschnittenen Blätter in Kübel stellt, den von selbst ausgeflossenen Saft in eisernen Kesseln bis zu einer gewissen Consistenz abdampft und dann in Kürbisschalen vollends austrocknen lässt. Sie ist der vorigen sehr ähnlich, aber dichter und härter, auf dem Bruche kaum glänzend und ohne die eigenthümlichen dunkeln Streifen. Ihre Farbe geht zuweilen ins Schwarzbraune über.

3) *Aloe succotrina* (Succotrinische Aloe), wird auf der Insel Socotora und in den benachbarten Ländern aus *Aloe succotrina* und vielleicht auch *Aloe purpurascens* gewonnen, auf welche Weise, ist nicht recht bekannt. Sie bildet unregelmässige, eckige, sehr zerbrechliche, durchscheinende Stücke, die im durchfallenden Lichte granatroth, im reflectirten aber gelbbraun oder braunroth sind, einen glasglänzenden Bruch

---

[1]) Buchner's Repert. [2.] Bd. XLIV, S. 378. — [2]) Arch. d. Pharm. Bd. LII, S. 294.

haben und sich sehr leicht zu einem safrangelben Pulver zerreiben lassen.

4) *Aloe Capensis*, Cap-Aloe, jetzt gewöhnlich *Aloe lucida* genannt. Diese Sorte soll am Cap der guten Hoffnung aus den Blättern von *Aloe spicata*, *A. arborescens*, *A. lingua*, *A. Commelini* und anderen Arten in der Weise bereitet werden, dass man die abgeschnittenen Blätter in mit Thierfellen ausgelegte Erdgruben über einander schichtet und den sich von selbst auspressenden Saft in eisernen Kesseln unter Umrühren zur Trockne bringt. Sie bildet unregelmässige, durchsichtige, im durchfallenden Lichte braunrothe, im reflectirten grünlich schwarze Massen mit splittrigem und glänzendem Bruche, die ein safrangelbes Pulver geben und beim längeren Aufbewahren häufig zu einem compacten Kuchen zusammenfliessen.

Die sogenannte Curassao-Aloe unterscheidet sich von ihr durch die fast schwarze Farbe.

Man hat ausserdem noch Mocca-, Ostindische und sogenannte Ross-Aloe (*Aloe caballina*). Jene kommen für den europäischen Markt wenig in Betracht, letztere ist ein sehr unreines, mit Sand und anderen Dingen gemengtes Präparat, welches aus Aloeblättern bereitet wird, woraus schon gute Aloe dargestellt worden, indem man sie mit Wasser extrahirt und die Flüssigkeit eindampft. Gegenwärtig kommt sie wohl kaum noch in Anwendung.

Alle Aloesorten kommen darin überein, dass sie einen besonderen safran- und myrrheähnlichen Geruch haben, der bald stärker, bald schwächer ist, sehr bitter schmecken und stark abführend wirken. In der Wärme erweichen sie und entzünden sich, in höherer Temperatur mit stark leuchtender Flamme verbrennend. Erhitzt man Aloe unter Abschluss der Luft in einer Retorte allmälig bis zu + 260° C., so geht, nach Robiquet[1]), bei 75° bis 110° C. ein riechendes Wasser über, welches farbloses, ätherisches Oel enthält, dann kommt Wasser, sauer von Essigsäure, darauf brenzliches Oel, ähnlich dem bei der trockenen Destillation des Holzes erhaltenen; zuletzt bleibt Kohle mit schwefelsaurem, phosphorsaurem, kohlensaurem Kalk und Kali zurück. Ammoniak findet sich merkwürdiger Weise unter den Destillationsproducten nicht, obwohl die Aloe Eiweiss enthalten soll. Von Alkohol wird die Aloe aufgelöst; nur die Leber-Aloe hinterlässt mehr oder weniger Unlösliches. Eine solche Auflösung ist als *Tinctura aloes* officinell. Eigenthümlich ist das Verhalten der Aloe zu Wasser. Sie besteht wesentlich aus einem in Wasser löslichen und einem unlöslichen Theile, wovon jener sich ähnlich wie ein Extract, dieser fast wie ein Harz verhält. In concentrirter Lösung des wässerigen Aloeextracts ist jedoch der harzartige Stoff ziemlich löslich, und daher kommt es, dass wenn man Aloe mit der gleichen Menge Wasser behandelt, sich Alles zu einer dicklichen Flüssigkeit auflöst. Wird diese Auflösung verdünnt, so trübt sie sich gelb und die harzige Substanz scheidet sich als weiche Masse um so vollständiger ab, je stärker die Verdünnung. In kochendem Wasser löst sich die Aloe vollständig auf, aber beim Erkalten findet gleichfalls eine Trübung und Ausscheidung des Harzes statt, die im Verhältniss zur Abkühlung und Verdünnung steht. In Apotheken bereitet man ein Aloeextract, gewöhnlich in der Weise, dass man 1 Thl. gepulverter Aloe mit 4 Thln. Was-

---

[1]) Journ. de chim. et de pharm. [3.] T. X, p. 167 bis 180 u. p. 241 bis 257.

ser unter öfterem Umrühren stehen lässt, dann die klargewordene Flüssigkeit abgiesst und zur Trockne bringt. Was die Ausbeute betrifft, so würde es vortheilhafter sein, die Aloe mit kochendem Wasser erst zu lösen und die Auflösung abkühlen zu lassen, weil so die Aloe besser aufgeschlossen zu werden scheint. Das Product ist dasselbe, vorausgesetzt, dass im letzteren Falle Abkühlung und Verdünnung hinreichend gewesen. Das auf die eine oder andere Art dargestellte Aloeextract ist eine spröde, braunrothe, durchscheinende, auf dem Bruch glänzende, amorphe Masse, welche sehr bitter schmeckt und sich in der zu ihrer Bereitung angewendeten Menge Wasser klar wieder auflöst. Stärkere Verdünnung veranlasst gewöhnlich Trübung. Auch in Alkohol ist das Extract klar und ohne Rückstand löslich, von Aether wird es aber wenig angegriffen. Die Auflösungen sind braunroth und reagiren neutral. Die wässerige wird von neutralem essigsauren Blei stark gefällt. Wenn dieses Salz keinen Niederschlag mehr bewirkt, so entsteht durch basisch-essigsaures Blei eine neue Fällung von hellgelber Farbe, und wenn die frei gewordene Essigsäure jedesmal mit Ammoniak neutralisirt wird, so verliert die Flüssigkeit ganz ihren bitteren Geschmack. Die wässerige Lösung des Aloeextracts wird ferner durch Alkalien und Eisenoxydsalze dunkel gefärbt, von concentrirter Schwefelsäure getrübt. Das sogenannte *Extractum aloes acido sulphurico correctum*, welches früher officinell war, wurde durch Vermischen einer Auflösung von 4 Unzen Aloeextract in Wasser mit $^1/_2$ Unze reiner concentrirter Schwefelsäure und Abdampfen zur Extractdicke gewonnen. Es bildet eine schwärzliche, in Wasser sich trübe auflösende Masse.

Der im Wasser schwerlösliche Antheil der Aloe hat den Namen Aloeharz erhalten. Seine Menge variirt von 20 bis 40 Proc. Er stellt eine gelbbraune, in der Wärme pflasterartige Masse dar, welche sich in Fäden ziehen lässt und dabei einen fast metallischen Glanz zeigt. An der Luft wird sie allmälig hart und spröde. Alkohol, Aether und Alkalien, selbst Kalkwasser, lösen das Aloeharz mit brauner Farbe, die weingeistige Lösung wird durch Wasser, die alkalische durch Säuren gefällt. Nach Braconnot ist das Aloeharz ein Gemenge von Aloebitter (s. weiter unten) mit einem braunen Extrativstoff, der sich mit Bleioxyd verbinden lässt, wenn man den wässerigen Auszug der Aloe damit kocht. Durch verdünnte Salpetersäure wird er aus der Bleiverbindung abgeschieden. Oder man löst Aloe in sehr verdünntem Ammoniak, neutralisirt mit Essigsäure und wäscht den Niederschlag mit Wasser aus. Auf die eine oder andere Weise gewonnen, ist dieser Extrativstoff ein flohfarbenes, geruch- und geschmackloses Pulver, leicht löslich in Alkohol und Alkalien, kaum löslich in Wasser. Die weingeistige Lösung wird durch Wasser, die wässerige durch schwefelsaures Eisenoxydul und essigsaures Bleioxyd gefällt.

Man hat das wässerige Aloeextract bisher als den vorzugsweise medicinisch wirksamen Bestandtheil der Aloe betrachtet, doch wohl nicht mit Recht, wie aus dem Späteren erhellen wird. Der Bitterstoff, woraus dasselbe grösstentheils besteht, hat den Namen Aloebitter oder Aloin erhalten. Um denselben reiner darzustellen, als es durch blosses Behandeln der Aloe mit Wasser möglich ist, lässt Braconnot eine Auflösung des Extracts mit Bleioxyd kochen, bis sie durch essigsaures Blei nicht mehr getrübt wird, behandelt sie dann nöthigenfalls mit Schwefelwasserstoff, filtrirt und dampft zur Trockne ab. So erhält man

das Aloebitter als eine glänzende, durchsichtige, gelbe bittere Masse, welche hart ist wie Gummi, neutral reagirt, in Wasser und verdünntem Alkohol sich leicht, im Aether und absolutem Alkohol dagegen gar nicht löst. Von kalter concentrirter Schwefelsäure wird sie ohne merkliche Veränderung aufgenommen, mit Kalihydrat geschmolzen entwickelt sie Ammoniak, mit Salpetersäure liefert sie künstliches Aloebitter oder Aloesäure (s. weiter unten).

Winckler sättigt eine kochende Auflösung von Aloe mit Glaubersalz, lässt wieder erkalten, filtrirt die klare Lösung von dem Absatze und den ausgeschiedenen Krystallen ab und dampft sie wieder ein, wobei sich das Aloebitter an der Oberfläche harzartig ausscheidet. Es wird durch Auflösen im Alkohol und Verdampfen als hellgelbes Extract gewonnen.

Nach Buchner [1]) löst man zur Darstellung des Aloebitters 1 Thl. *Aloe lucida* in 6 Thln. 80procentigem Alkohol und schüttelt die Tinctur mit dem doppeltem Volum Aether. Dieser scheidet eine schwarzbraune Masse ab und färbt sich goldgelb. Beim Verdunsten des Aethers bleibt der Bitterstoff als safrangelbe, weiche, nach und nach spröde werdende Masse zurück, welche in Alkohol löslich ist. Reibt man ferner 1 Thl. Cap-Aloe mit 2 Thln. Alaun unter allmäligem Zusatz von Wasser, so erhält man eine grünlichgelbe Flüssigkeit, welche, eingetrocknet und mit Alkohol behandelt, ein hellgelbes, glänzendes Aloebitter liefert.

Endlich hat auch Robiquet das Aloebitter rein darzustellen versucht [2]). Sein Verfahren ist folgendes: der mit kaltem Wasser bereitete Auszug von Succotrin-Aloe wird zur Hälfte verdunstet und mit überschüssigem essigsauren Blei versetzt. Dadurch entsteht ein Niederschlag, welcher, nach Robiquet, aus gallussaurem (?) und ulminsaurem Blei, aus Bleialbuminat und etwas kohlensaurem und schwefelsaurem Blei bestehen soll. Zu der abfiltrirten Flüssigkeit wird Ammoniak hinzugefügt und der entstandene orangengelbe, am Sonnenlicht sich grünlich gelb färbende Niederschlag bei Luftabschluss durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit ist ganz farblos und hinterlässt beim Verdunsten einen firnissartigen gelblichen Rückstand, der nun den Bitterstoff darstellt. Robiquet nennt ihn Aloetin und giebt für seine Zusammensetzung die Formel $C_6 H_{14} O_{10}$, die jedoch nur approximativ sein soll.

Das Aloetin löst sich leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Aether, gar nicht in Oelen, wird von Eisenoxydsalzen und essigsaurem Blei nicht gefällt. Ist bei seiner Bereitung die Luft nicht ausgeschlossen, so erhält man es als dunkelroth gefärbte Masse, die sich übrigens wie die ungefärbte verhält. Beim Glühen giebt es eine glänzende, voluminöse Kohle, die ohne Rückstand verbrennt.

Man sieht aus dem Vorhergehenden, dass die Acten über das Aloebitter, Aloin oder Aloetin noch keineswegs geschlossen sind. Nach den verschiedenen angegebenen Methoden erhält man amorphe Substanzen von mehr oder weniger abweichenden Eigenschaften, für deren Reinheit keine Bürgschaft vorhanden ist. Um so interessanter ist ein kry-

---

[1]) Buchner's Repert. [2.] Bd. XLIV, S. 373. — [2]) Journ. de pharm. et de chim. [3.] T. X, p. 167 bis 189 u.p. 241 bis 257.

stallinischer Körper, welchen Smith [1]) im Jahre 1850 aus der Barbadoes-Aloe dargestellt und auch Aloin genannt hat (nicht zu verwechseln mit dem schon früher erwähnten Aloin). Er schreibt ihm die purgirenden Eigenschaften der Aloe zu. Sein Verfahren ist folgendes: die gepulverte Aloe wird mit Sand gemischt und mit kaltem Wasser mehrere Male ausgezogen. Die geklärten Auszüge setzen, im luftleeren Raume bis zur Syrupsconsistenz verdunstet, nach einigen Tagen eine Menge bräunlichgelber Krystalle ab, welche durch Pressen zwischen Fliesspapier von einer grünbraunen unkrystallisirbaren Flüssigkeit befreit, dann durch wiederholte Krystallisation aus höchstens + 65° C. warmem Wasser und endlich aus Akohol gereinigt werden. Nach der Analyse von Stenhouse haben sie die Zusammensetzung $C_{34}H_{18}O_{14} + HO$. Sie bilden schwefelgelbe, sternförmig gruppirte, prismatische Nadeln von anfangs süsslichem, darnach sehr bitterem Geschmack. In Wasser und Alkohol lösen sie sich in der Kälte wenig, bedeutend mehr beim Erhitzen. Die Lösungen sind gelb, reagiren neutral und werden im concentrirten Zustande von basisch-essigsaurem Blei gelb gefärbt, sonst aber weder von Quecksilberchlorid, noch von salpetersaurem Silber oder Bleizucker verändert. Mit ätzenden und kohlensauren Alkalien geben die Krystalle orangegelbe Lösungen, welche sich unter Sauerstoffabsorption an der Luft dunkelbraun färben, und worin sich das Aloin durch Sieden endlich in einen braunen, harzartigen Körper verwandelt. Von Salpetersäure wird das Aloin ohne Gasentwickelung mit braunrother Farbe gelöst, und beim Erhitzen in Chrysaminsäure verwandelt (s. d. A.). Concentrirte Schwefelsäure scheidet aus dieser Lösung einen gelben, amorphen, explodirenden Körper ab. Die wässerige Lösung des Aloins, mit Brom im Ueberschuss versetzt, giebt einen gelben Niederschlag, welcher sich durch Behandlung mit kochendem Alkohol in gelbe glänzende Krystalle verwandeln lässt, neutral reagirt und nach der Formel $C_{34}H_{15}Br_{3}O_{14}$ zusammengesetzt ist. Ein ähnliches, doch nicht krystallinisches Substitutionsproduct giebt Chlor. Beim Erhitzen schmilzt das Aloin, entzündet sich dann und verbrennt mit gelber, russender Flamme ohne Rückstand. Bei der trockenen Destillation liefert es eine harzige Substanz und ein aromatisches flüchtiges Oel.

Einige Jahre nach Smith's Entdeckung kam in London eine Quantität Succotrinischer Aloe an, die noch flüssig war wie Syrup, sogenannter Aloesaft, und von Pereira untersucht wurde [2]). In der Ruhe schied sich daraus eine Bodensatz ab, welcher aus mikroskopischen, prismatischen Krystallen bestand. Beim Erwärmen der Flüssigkeit lösten sie sich auf, ohne beim Erkalten wieder zu erscheinen. Alkoholzusatz beförderte die Abscheidung, mit Wasser mischte sich der Aloesaft erst beim Erwärmen gleichförmig, beim Erkalten schied sich eine amorphe, gelbe Masse ab, die nicht wieder zur Krystallisation zu bringen war. Im Jahre 1853 hat auch Schroff [3]) bei mikroskopischer Untersuchung von Indischer Aloe und mehreren Sorten *Aloe hepatica* reichliche Mengen von Krystallen entdeckt, ja selbst in dem frischen Safte älterer Blätter von *Aloe vulgaris*. In dem Safte junger Blätter konnte er sie nicht finden. Es ist sehr wahrscheinlich, dass alle diese

---

[1]) Philos. Magaz. T. XXXVII, p. 481; Canstatt's Jahresbericht 1851, Bd. I, S. 33.
[2]) Pharmaceutical Journ. and Transact. T. XI, p. 189; Canst. Jahresb. 1851, S. 29.
[3]) Buchner's Neues Repert. Bd. III, S. 49; Canst. Jahresb. 1853, S. 21.

Krystalle ein und derselbe Körper sind, nämlich das von Smith entdeckte Aloin. Sie scheinen leicht in eine amorphe Modification überzugehen, besonders beim Erwärmen. Smith und Stenhouse bemerkten, dass das Aloin, wenn es längere Zeit in der Mutterlauge bleibt, aus der es sich zuvor abgeschieden, nach und nach die Fähigkeit verliert zu krystallisiren. Pereira, welcher die Undurchsichtigkeit der Leber-Aloe ihrem Gehalt an Aloinkrystallen zuschreibt, fand, dass man dieselbe durch Schmelzen vollständig in *Aloe lucida*, also in eine durchsichtige Sorte verwandeln könne, und erklärt dies aus dem Amorphwerden der Krystalle. Befeuchtet man Cap-Aloe mit Wasser, so sieht man unter dem Mikroskope, dass sie in eine Menge kleiner harzähnlicher Kügelchen zerfällt, wahrscheinlich nichts Anderes als amorphes Aloin. Hängt von dem Aloin wirklich die medicinische Anwendbarkeit der Aloe ab, so erklärt sich aus diesem doppelten Zustande desselben, dass nicht nur die Barbadoes- und Leber-Aloe, sondern auch die durchsichtigen Sorten wirksam sind.

Es sind noch die Metamorphosen zu erwähnen, welche die Aloe durch Einwirkung verschiedener Körper erleidet.

Wird Chlor durch einen concentrirten, kalt bereiteten wässerigen Auszug der Aloe geleitet, so erhält man zunächst einen gelben flockigen Niederschlag, der allmälig grün wird. In diesem Zeitpunkte wird der Gasstrom unterbrochen, darauf der Niederschlag von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gewaschen, welches Salzsäure, Gyps und Oxalsäure auszieht, und dann mit kaltem, zuletzt mit heissem Alkohol behandelt, worin er sich mit Hinterlassung von Gyps und coagulirtem Eiweiss auflöst. Dieser Rückstand ist oft ganz blau, wie Berlinerblau, und giebt in der Hitze Ammoniak. Beim Verdampfen der Auflösung bleibt ein chlorhaltiger Körper zurück, den Robiquet Chloraloil [1]) genannt hat. Derselbe wird so lange mit kaltem Alkohol behandelt, bis er farblos ist, und dann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt. Robiquet fand seine Zusammensetzung der Formel $C_{13}\,ClO_6$ entsprechend. Das Chloraloil bildet leichte, seidenglänzende Nadeln, ist leicht löslich in kochendem Weingeist und Aether, fast unlöslich in den kalten Flüssigkeiten, sowie auch in Wasser, es schmilzt bei + 140° C. und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. In einer Retorte erhitzt, siedet es bei + 155° C. und verflüchtigt sich vollständig. Von Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure wird es aufgelöst und zersetzt. Mit Kali- oder Natronlauge gekocht oder mit Kalihydrat geschmolzen, giebt es Chlormetall und kohlensaures Alkali. Ammoniak löst es mit rother Farbe auf, Säuren scheiden gelbe Flocken von veränderter Zusammensetzung ab. Beim Verdampfen der ammoniakalischen Lösung erhält man Salmiak. Barytwasser giebt eine purpurrothe Lösung, die allmälig Chlorbarium auskrystallisiren lässt.

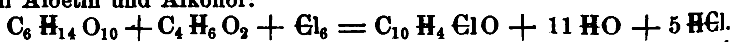
Bei der Behandlung des unreinen Chloraloils mit kaltem Alkohol (s. o.) zieht letzterer einen Körper aus, der nach dem Verdunsten eine braune, glänzende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Masse darstellt. Derselbe verhält sich gegen Basen wie eine schwache Säure und wird durch Salpetersäure unter Entwickelung stechender Dämpfe in Oxalsäure verwandelt.

---

[1]) Journ. de pharm. et de chim. [3.] T. X, p. 167 bis 189 u. p. 241 bis 257.

Lässt man die Wirkung des Chlors weiter gehen als bis zur Bildung des gelben Niederschlages, so erhält man zuletzt aus dem Aloeauszuge nur Salzsäure, Kohlensäure und Oxalsäure.

Durch Einwirkung von Chlor auf eine alkoholische Lösung von Aloe erhält man, nach Robiquet, andere Producte. Zuerst wird sie dunkler, dann blass orangegelb und scheidet sich zuletzt in zwei Schichten, wovon die obere Zersetzungsproducte des Akohols Chloral, Salzsäure, Essigäther u. s. w. enthält, während die untere aus einem halbflüssigen, orangerothen Harze besteht, welches mit Chloral imprägnirt ist. Wird dieses Harz von Neuem in Alkohol gelöst, und mit Chlor behandelt, so ist es nach einigen Tagen ganz zerstört; hält man aber mit der Gasentwickelung ein, wenn die Lösung blassgelb geworden ist, so erhält man einen krystallisirbaren Körper, das sogenannte Chloralis. Zur Darstellung desselben erwärmt man die blassgelbe Lösung in einer weiten Schale auf 60° bis 80° C. und setzt zu der nach etwa zwei Stunden von einem Litre zurückbleibenden Flüssigkeit das doppelte Quantum Wasser hinzu. Der dadurch entstehende reichliche, gelbe Niederschlag besteht fast ganz aus Chloralis, noch verunreinigt durch Chloral und ein orangegelbes Harz. Er wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und dann mit Wasser gekocht. Indem sich dabei das Chloralis auflöst, entweicht Salzsäure und das beigemischte Harz scheidet sich ab. Man filtrirt durch ein nasses Filter. Beim Erkalten setzt die Flüssigkeit ein gelbes Pulver ab, welches aus mikroskopischen Nadeln von Choralis besteht. Ein etwaiger Gehalt an Chloral wird durch Behandlung mit kleinen Mengen Aether entfernt, dann löst man noch einmal in Alkohol und lässt durch freiwillige Verdunstung krystallisiren. Nach Robiquet hat das Chloralis die Formel $C_{10}H_4ClO$. Er erklärt die Entstehung dieses Körpers aus der gleichzeitigen Wirkung des Chlors auf Aloetin und Alkohol:



$$C_6H_{14}O_{10} + C_4H_6O_2 + Cl_6 = C_{10}H_4ClO + 11\,HO + 5\,HCl.$$

Das Choralis ist wenig löslich in kaltem Wasser und Aether, aber leicht löslich in Alkohol und kochendem Wasser. Es schmilzt bei + 70° C. ohne Zersetzung. Bei + 180° C. wird es rothbraun, bei + 200° C. zersetzt es sich und giebt ein braunes Oel, Wasser und Salzsäure. Alkalien lösen es mit brauner Farbe auf, beim Neutralisiren der Auflösung scheiden sich braune Flocken von zersetztem Choralis ab. Durch Kochen mit fixen Alkalien erhält man Chlormetalle und kohlensaures Alkali. Von Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure wird das Chloralis leicht aufgelöst und durch sofortigen Zusatz von Wasser unzersetzt abgeschieden. Längere Einwirkung der Säuren veranlasst Zersetzung. Das orangegelbe Harz, welches sich zugleich mit dem Choralis bildet, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Alkalien. Salpetersäure zersetzt es zuletzt vollständig in Kohlensäure und Ameisensäure. Beim Abdampfen der salpetersauren Lösung erhält man einen Rückstand von Gyps, einmal erhielt Robiquet auch Korksäure.

Wird Aloe mit mässig starker Salzsäure erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit braun, riecht nach verbranntem Kautschuk und entwickelt Gas, welches, mit Kalilauge gewaschen, aus Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff besteht. Nachdem die Gasentwickelung aufgehört hat, giebt sie, mit Wasser verdünnt, einen braunen Niederschlag von Ulminsäure. Wird darauf die abfiltrirte Flüssigkeit zur Entfernung der überschüssigen Säure im Wasserbade auf die Hälfte abgedampft und alsdann wie-

der mit dem fünffachen Wasser vermischt, so entsteht ein orangegelber Niederschlag, welchem Robiquet die Eigenschaften „der gereinigten Aloe" beilegt. Diese gereinigte Aloe giebt durch Kochen mit Salzsäure keine Ulminsäure mehr.

Salpetersäure erzeugt mit Aloe verschiedene Producte je nach Dauer der Einwirkung und Concentration der Säure. Unter dem Namen „künstliches Aloebitter" ist schon seit Scheele und Braconnot ein gelber, harzähnlicher Körper bekannt, der durch Einwirkung von 8 Thln. concentrirter Salpetersäure auf 1 Thl. Aloe in der Wärme und nachherigen Zusatz von Wasser entsteht. Später haben sich Schunck und Mulder mit diesem Gegenstande beschäftigt. Sie fanden, dass das künstliche Aloebitter ein Gemenge von zwei Säuren in wechselnden Verhältnissen sei, nämlich von Aloetinsäure und Chrysamminsäure, die sich entweder durch Behandlung mit kohlensaurem Kali oder mit kochendem Alkohol trennen lassen. Im ersteren Falle löst sich die Aloetinsäure auf und die Chrysamminsäure bleibt, an Kali gebunden, als schwer lösliches Salz zurük, im letzteren Falle scheidet sich beim Erkalten des Alkohols vorzugsweise die Chrysamminsäure aus und die Aloetinsäure bleibt gelöst. Letztere scheidet sich bei weiterem Abdampfen ab und es bleibt in der Mutterlauge, nach Mulder, eine dritte Säure, seine Aloeresinsäure, die aber nicht mit der Aloeresinsäure von Schunck zu verwechseln ist, welche nach diesem ein Zersetzungsproduct der Chrysamminsäure durch Aetzkali sein soll. (Vergl. d. Art. Aloeresinsäure.) Durch länger fortgesetzte Reaction der Salpetersäure auf Aloe entsteht eine dritte Säure, die Chrysolepinsäure, welche, wie früher schon Liebig annahm, im reinen Zustande mit der Pikrinsäure identisch ist. Spätere Untersuchungen von Marchand, Mulder, Robiquet und Schunck haben diese Annahme bestätigt, da hiernach die chrysolepinsauren Salze in Form, Eigenschaften und Zusammensetzung den trinitrophenilsauren gleich sind.

Das Nähere über Aloetinsäure, Aloeresinsäure, Chrysamminsäure und Trinitrophenylsäure s. bei den betreffenden Artikeln.

Wird Aloe mit Kalk im Destillationsapparate erwärmt, so destillirt ein öliger Körper, das sogenannte Aloisol, welches durch Oxydation in Aloinsäure übergeht (s. d. Art.). *Wp.*

Aloebitter, der in Wasser lösliche Bitterstoff der Aloe (s. d. Art.).

Aloebitter, künstliches, s. Aloe, Verwandlung durch Salpetersäure und Aloetinsäure.

Aloeharz s. unter Aloe S. 595.

Aloepurpur heisst die unreine chrysamminsäurehaltende Aloetinsäure (s. d. Art.), welche durch Erhitzen von 1 Thl. Aloe mit 8 Theilen Salpetersäure erhalten wird, weil es sich in Wasser, Weingeist und in Ammoniak mit Purpurfarbe löst, und mit den meisten Metalloxyden farbige Verbindungen giebt. Es giebt auf Seide eine rothe oder eine kirschbraune, gegen Licht, Luft und kaltes Seifenwasser ächte Farbe. Sacc [1]) hat mit Aloepurpur auf Wolle ein ächtes Dampfgrau dargestellt, und auch auf Baumwolle verschiedene Farben damit er-

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXIV, S. 289.

zeugt. Nach Lindner[1]) färbt die unreine Säure, aus 1 Thl. Aloe und 6 Thln. Salpetersäure, Wolle schwarz, ächtgrau oder olivengrün, und bei Zusatz von Persio blau; Aloepurpur der Orseille zugesetzt, soll ein ächtes Blau geben. Jedenfalls verdient der Aloepurpur die Aufmerksamkeit der Drucker und Färber in hohem Grade. *Fe.*

Aloeresinsäure. Diesen Körper hielt Schunck[3]) früher für ein Oxydationsproduct der Aloe, welches sich nebst Aloetinsäure und Chrysamminsäure (vergl. den Art. Aloetinsäure) bei Behandlung derselben mit Salpetersäure bilde. Später jedoch[4]) glaubte er annehmen zu müssen, dass die Aloeresinsäure durch Zersetzung der Chrysamminsäure mittelst des zur Trennung derselben von der Aloetinsäure angewandten Aetzkalis entstehe und demnach nicht direct unter die Oxydationsproducte der Aloe zu rechnen sei. Nach Mulder[2]) entsteht jedoch allerdings bei Oxydation der Aloe selbst durch Salpetersäure ein Körper, welchen er Aloeresinsäure nennt, dieser hat aber eine von Schunck's Verbindung abweichende Zusammensetzung. Mulder nennt Schunck's Aloeresinsäure Chrysatrinsäure, beide sind aber auch nicht identisch, wie aus dem Folgenden hervorgeht.

1) Aloeresinsäure von Schunck, syn. Chrysatrinsäure von Mulder. Zusammensetzung $= C_{12}H_5N_2O_{10}$ nach Schunck; $C_{24}H_6N_3O_{15}$ in dem bei $+ 130^0$C. getrockneten chrysatrinsauren Bleisalz nach Mulder.

Wenn man, nach Schunck, das Gemenge von Aloetinsäure und Chrysamminsäure, welches sich durch Oxydation der Aloe mittelst Salpetersäure bildet, mit Kali behandelt, so erhält man eine blutrothe Auflösung und einen schwerlöslichen Rückstand von chrysamminsaurem Kali. Die Auflösung enthält Aloetinsäure und Aloeresinsäure, die man durch Chlorbarium trennen kann, welches mit letzterer einen braunen Niederschlag giebt, aus dem die Aloeresinsäure durch Salpetersäure abgeschieden wird.

Behandelt man reine Chrysamminsäure mit nicht zu concentrirter Kalilauge, so erhält man eine braune Lösung, die beim Erwärmen dunkler wird und auf Zusatz von Säuren statt eines gelben Niederschlags von Chrysamminsäure ein braunes Präcipitat von Aloeresinsäure giebt, die aus jener durch Einwirkung des Kali entstanden ist. In der sauren Flüssigkeit ist sie unlöslich, aber in reinem Wasser löst sie sich mit brauner Farbe und wird durch Zusatz von Säuren oder Alkalisalzen wieder gefällt. Das Barytsalz derselben erhält man durch Präcipitation der braunen alkalischen Lösung der Chrysamminsäure mit Chlorbarium.

Ein chrysatrinsaures Bleioxyd von constanter Zusammensetzung erhält man, nach Mulder, wenn Chrysamminsäure mit kochender Kalilauge behandelt, die Auflösung verdünnt, filtrirt, erst mit Essigsäure und dann mit essigsaurem Bleioxyd versetzt wird. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich das Bleisalz ab. Im freien Zustande ist die Chrysatrinsäure ein huminartiger Körper, welcher sich in Wasser und verdünnten Säuren auflöst, von concentrirten aber wieder gefällt wird.

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXV, S. 312. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIX, S. 1. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 234. — [4]) Scheikund. Onderzoeking. V. Deel, p. 178. Pharm. Centralbl. 1849, S. 546. Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849.

2) Aloeresinsäure von Mulder. Zusammensetzung = $C_{14}H_3NO_{12} + HO$.

Sie ist, nach Mulder, das erste Oxydationsproduct der Aloe durch Salpetersäure und findet sich nebst Oxalsäure in der stark sauren Flüssigkeit, welche bei Darstellung der Aloetinsäure und Chrysamminsäure erhalten wird, nachdem diese durch Abdampfen und Zusatz von Wasser aus der Auflösung der Aloe in Salpetersäure abgeschieden wurden. Auch ist sie in der alkoholischen Mutterlauge enthalten, welche zurückbleibt, wenn man das künstliche Aloebitter mit heissem Alkohol behandelt und durch Verdunsten die Aloetinsäure aus der Auflösung abgeschieden hat.

Jene saure Flüssigkeit sättigt man mit Kreide und fällt das abfiltrirte neutrale Liquidum mit essigsaurem Blei. Der Niederschlag variirt im Bleigehalt, die mit dem Bleioxyd verbundene organische Substanz hat aber stets die gleiche Zusammensetzung, nämlich $C_{14}H_3NO_{12}$. Wird dieselbe aus ihrer Verbindung abgeschieden, so nimmt sie 1 At. Wasser auf.

Mulder's Aloeresinsäure giebt mit Kali, Natron, Kalk und Baryt nicht krystallisirbare auflösliche Salze, mit Blei-, Silber- und Kupfer-Oxyd aber braune unlösliche Verbindungen, die durch Kochen mit Salpetersäure erst in aloetinsaure, dann in chrysamminsaure Salze übergehen. *Wp.*

Aloesäure syn. mit Aloetinsäure.

Aloesaft s. Aloe.

Aloetin nennt Robiquet die nach dem von ihm beschriebenen Verfahren gereinigte Aloe (s. d. Art. S. 597).

Aloetinamid s. Aloetinsäure S. 605.

Aloetinsäure (Aloesäure. — Polychromsäure. — Künstliches Aloebitter, Aloepurpur[1]). Ist ein Product von der Einwirkung der Salpetersäure auf Aloe. Zusammensetzung nach Schunck: $C_{16}H_4N_2O_{13}$, nach Mulder: $C_{14}H_2N_2O_{10} + HO$.

Schon Scheele und Braconnot beschrieben unter dem Namen „künstliches Aloebitter" einen gelben, harzartigen Körper, welcher sich unter Entwickelung von Stickoxydgas bildet, wenn man 1 Thl. Aloe in 8 Thln. concentrirter Salpetersäure durch Erwärmen auflöst, dann erkalten lässt und Wasser zusetzt. Er ist in kochendem Wasser mit schöner Purpurfarbe löslich, die Lösung wird durch Salpetersäure gelb, durch Alkalien aber wieder purpurroth. Es färbt Seide, Wolle und Baumwolle (s. Aloepurpur).

Schunck und Mulder haben später das künstliche Aloebitter näher untersucht, ihre Resultate weichen jedoch von einander ab, ohne dass man bestimmen könnte, wer von Beiden Recht hat. Nach Schunck erwärmt man 1 Thl. *Aloe hepatica* oder *Succotrina* mit 8 Thln. concentrirter Salpetersäure. Die Auflösung geht unter gelinder Entwickelung von Stickstoffoxydgas vor sich, welche sich beim weiteren Erhitzen bis zum Kochen steigert. Die Flüssigkeit ist bald braun, bald grün

[1]) Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. XXXIX, S. 1 bis 25. Ebendas. Bd. LXV, S. 234 bis 244; Scheik. Onderzoeking. V Deel, p. 178. Pharm. Centralbl. 1849 S. 536.

gefärbt. Um das Uebersteigen zu verhüten, muss das Gefäss vom Feuer genommen werden. Ist die heftige Reaction beendigt, so entfernt man einen Theil der Salpetersäure durch Abdampfen, wobei sich fortwährend Stickstoffoxydgas entwickelt. Zugleich schlägt sich das schon erwähnte Aloebitter in gelben Flocken nieder, deren Menge durch Zusatz von Wasser noch vermehrt wird. Man filtrirt den Niederschlag von der Flüssigkeit ab, worin sich derselbe nur wenig löslich zeigt, wenn sie nicht stark sauer ist, und wäscht ihn so lange aus, bis das Ablaufende nicht mehr gelb, sondern tief purpurroth gefärbt ist. Der Rückstand besteht aus zwei Säuren, nämlich Aloetinsäure und Chrysamminsäure in wechselnden Verhältnissen. Die durchgelaufene Flüssigkeit enthält viel Oxalsäure, welche beim Abdampfen krystallisirt, verunreinigt mit ein wenig der vorgenannten Säuren, ausserdem eine andere Säure, welche Mulder Aloeresinsäure nennt (s. d. Art.). Aus dem erwähnten Gemenge von Aloetinsäure und Chrysamminsäure wird erstere abgeschieden, indem man dasselbe mit kohlensaurem Kali behandelt. Die Aloetinsäure löst sich unter Verbreitung eines starken Geruchs nach Bittermandelöl oder Spicaöl auf, die Chrysamminsäure bleibt, an Kali gebunden, als schwerlösliches Salz zurück. Aus der alkalischen Lösung wird die Aloetinsäure durch Salpetersäure niedergeschlagen. Diese Trennung darf nicht durch Aetzkali bewerkstelligt werden, weil dasselbe die Chrysamminsäure zersetzt und daraus ein auflösliches braunes Product bildet, welches sich bei nachherigem Zusatz von Salpetersäure mit der Aloetinsäure niederschlägt. Dieser Körper wurde früher von Schunck für ein Oxydationsproduct der Aloe gehalten und Aloeresinsäure genannt. Er trennte ihn von der Aloetinsäure durch Chlorbarium, welches die Aloeresinsäure ausfällte, mit der Aloetinsäure aber ein lösliches Barytsalz gab, aus welchem dieselbe durch Salpetersäure niedergeschlagen werden konnte. Ohne Zweifel ist diese Aloeresinsäure von der Mulder'schen verschieden. Nach Mulder trennt man Aloetinsäure und Chrysamminsäure durch kochenden Alkohol, bei dessen Erkalten letztere sich grösstentheils abscheidet. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit setzt beim Verdunsten zuerst Aloetinsäure ab, die noch etwas Chrysamminsäure enthält, bei weiterem Verdunsten scheidet sich Aloetinsäure aus, die durch wiederholtes Auflösen in kochendem Alkohol und Abkühlen ganz rein gewonnen wird.

Die Aloetinsäure ist ein gelbes, bitteres Pulver ohne Spur von Krystallisation. Sie löst sich in kochendem Wasser mit schöner Purpurfarbe, welche durch Salpetersäure in Gelb übergeht. Alkalien stellen die Purpurfarbe wieder her. Beim Erhitzen zersetzt sie sich mit schwacher Verpuffung. Durch heisse concentrirte Salpetersäure geht sie in Chrysamminsäure über, so dass man bei länger fortgesetzter Einwirkung der Salpetersäure auf Aloe fast nur letztere erhält. Nebenproducte dabei sind Oxalsäure und Chrysolepinsäure oder Trinitrophenylsäure (s. d. Art.). Die Säure bildet mit den Basen gefärbte Salze. Mit Kali und Natron giebt die Aloetinsäure sehr leicht lösliche Salze; das Kalisalz schiesst beim langsamen Verdunsten in schön rubinrothen Krystallen an. Mulder hat das Baryt- und Bleisalz dargestellt.

Aloetinsaurer Baryt, $BaO . C_{14} H_2 N_2 O_{10}$, entsteht durch Digestion einer verdünnten Auflösung von essigsaurem Baryt mit in Wasser vertheilter Aloetinsäure. Das Salz ist in kaltem Wasser fast unlöslich.

Aloetinsaures Bleioxyd, $2 PbO, C_{14} H_2 N_2 O_{10}$, entsteht durch Fällen einer kochenden Lösung des Barytsalzes mit essigsaurem Bleioxyd.

Eigenthümlich verhält sich die Aloetinsäure zu Ammoniak. Mit wässerigem Ammoniak giebt sie leicht eine schön violette Flüssigkeit; mit reinem Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur oder selbst einige Grade unter 0° C. in Berührung gebracht, explodirt sie mit Hinterlassung einer schwarzen, in Wasser, Alkohol, Ammoniak und Kali unlöslichen Masse. Verdünnt man das Ammoniakgas stark mit atmosphärischer Luft, so findet keine Explosion statt, die Säure färbt sich dunkelviolett und es bildet sich unter Austritt von Wasser

Aloetinamid, dessen Formel $C_{14} H_5 N_3 O_{14}$ oder $C_{14} H_2 N_2 O_{10}, NH_3$ (??) ist. Es wird durch Säure sogleich wieder in Aloetinsäure und Ammoniak verwandelt.

Aloin s. unter Aloe S. 596 und S. 598.

Aloisinsäure s. Aloisol.

Aloisol nennt Robiquet ein Zersetzungsproduct der Aloe, welches sich bei trockener Destillation derselben mit Kalk bildet. Seine Zusammensetzung soll $= C_8 H_6 O_3$ sein; der Körper ist nur sehr unvollständig bekannt; seinen Eigenschaften nach scheint er zu den Aldehyden zu gehören.

Zur Darstellung dieses Körpers verfährt man folgendermaassen: Ein inniges Gemenge von 2 Thln. Aloe mit 1 Thl. Aetzkalk wird in einer Retorte gelinde erwärmt. Alsbald tritt eine heftige Reaction ein, wobei sich weisse Dämpfe und Gase entwickeln. Zugleich geht bei guter Abkühlung das Aloisol als ein öliges Product über. Durch ferneres Erwärmen darf diese Reaction nicht unterstützt werden, weil sonst der Apparat leicht zertrümmert wird. Nachdem die erste Gasentwickelung vorbei ist, kann man wieder gelinde erhitzen, der ölige Körper geht ruhig über, bis die Temperatur zur Glühhitze gesteigert ist. Dann kommen Producte, wie bei der trockenen Destillation der Aloe für sich, die man in einer anderen Vorlage auffängt. Man erhält von dem Aloisol sehr wenig, etwa 1 Thl. aus 100 Thln. Aloe. Die Ergebnisse mehrerer Destillationen werden zusammengeschüttet und einer zwölfstündigen Ruhe überlassen. Es bilden sich hierbei zwei Schichten, von denen die obere das unreine, saure Aloisol ist, die untere aus saurem Wasser besteht. Unter letzterem befindet sich zuweilen noch etwas grünlichgelbes, nicht flüchtiges Oel. Das Aloisol wird mit der Pipette abgenommen und mit Barytwasser geschüttelt, dann trocknet man das abgeschiedene Oel mit Chlorcalcium in verschlossenen Röhren und destillirt endlich aus dem Oelbade, wobei nur das bei + 130° C. Uebergehende zur Analyse hinreichend rein ist. Das Destillat muss in zugeschmolzenen Röhren vor einer sonst eintretenden raschen Oxydation geschützt werden.

Das Aloisol ist eine farblose oder blassgelbe Flüssigkeit von durchdringendem Geruche nach Kartoffelfuselöl und Bittermandelöl. Es löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Aether und Alkohol. Siedepunkt + 130°. Specif. Gewicht bei + 15° 0,877. Selbst bei einer Kälte von — 20° C. wird es nicht fest. Es verhält sich wie ein Aldehyd, insofern es sich leicht an der Luft oxydirt und mit Ammoniak eine Verbindung eingeht. Man erhält dieselbe durch Einleiten von Ammoniak-

gas in Aloisol oder in eine Lösung desselben in Aether, welche stark abgekühlt wird. Aus der ätherischen Lösung scheidet sie sich alsbald am Boden des Gefässes ab und stellt so einen öligen Körper dar, der in Alkohol löslich, in Wasser und Aether unlöslich ist. Nur bei einer Temperatur unter + 1° bis 2° C. erhält er sich unzersetzt. Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht darauf ein, beim Erwärmen scheidet sich Aloisol ab. Eine alkoholische Lösung von Aloisol, mit etwas Ammoniak versetzt, reducirt mit Leichtigkeit salpetersaures Silber und scheidet das Metall in einem glänzenden Spiegel auf den Gefässwänden ab. Ebenso leicht nimmt das Aloisol den Sauerstoff aus der Luft auf, wird dabei braun und verwandelt sich in eine Säure, die **Aloisinsäure**, welche schwerer ist als Wasser. Wird Aloisol im Destillationsapparate mit Chromsäurelösung oder mit Kupferoxyd erwärmt, so entwickelt sich Kohlensäure und das zugleich übergehende Wasser ist milchig von Bittermandelöl, welches sich zuweilen in Tropfen abscheidet und an der Luft in Benzoësäure übergeht. Man kann sich diese Reaction folgendermaassen vorstellen: 2 Aloisol $= C_{16} H_{12} O_6 + O_6$ giebt $C_{14} H_6 O_2 + 2 CO_2 + 6 HO$. Verdünnte Salpetersäure giebt ebenfalls Bittermandelöl; mit concentrirter Säure findet Verpuffung statt, es bildet sich ein theerartiges Oel, welches fast ganz aus Aloisinsäure besteht und bald mit dem Geruche nach Bittermandelöl in Pikrinsäure, Oxalsäure und ein schön orangegelbes Harz übergeht. Chlorwasser verwandelt das Aloisol ohne weitere Nebenproducte in Aloisinsäure.

Die **Aloisinsäure** ist eine dicke, braunrothe, etwas trübe, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die stark nach Bibergeil riecht und sich in allen Verhältnissen in Aether und Alkohol auflöst Sie kocht bei + 250° C., erleidet jedoch dabei eine Zersetzung. Mit Kali und Natron verbindet sie sich, ohne deren alkalische Reaction aufzuheben; die Kohlensäure vermag sie aus ihren Verbindungen nicht auszutreiben. Die Verbindungen der Säure sind alle amorph. Das Barytsalz bildet ein erdiges, weisses, schwach saures Pulver, es wird durch doppelte Zersetzung erhalten. Sämmtliche Salze werden beim Austrocknen selbst unter der Luftpumpe zersetzt und geben dann die Säure an Aether ab. An der Luft verharzt die Aloinsäure leicht, deshalb gaben die Analysen kein genügendes Resultat. *Wp.*

Alotrichin, Bezeichnung von Scacchi für ein Krystallwasser haltendes Doppelsalz von schwefelsaurem Eisenoxydul mit dreibasisch-schwefelsaurer Thonerde; also kein Eisenoxydul-Alaun. *Fe.*

Alouchi-Harz s. Aluchi-Harz.

Alpha-Harze, **Alpha-Orcin**, **Alpha-Orsellsäure** } u. s. w. s. Harze, Orcin, Orsellsäure u. s. w.

Alphanwasserstoff syn. mit **Alphensulfid** } s. Ammoniumrhodanür, Verwandlungen durch Erhitzen.

Alquifoux, der eigentlich französische Name für Glasurerz, Hafnererz, es ist ein Hüttenproduct, ein Gemenge verschiedene

Substanzen in sehr wechselnden Verhältnissen enthaltend, das durch Aufbereitung von Bleiglanz auf verschiedenen Bleihütten erzeugt wird, und namentlich in Frankreich, den deutschen Rheinprovinzen und in Holland zur Glasur für gemeine Töpferwaare dient, dessen Verbrauch aber wohl im Abnehmen begriffen ist, indem an seiner Stelle Bleiglätte gebraucht wird. Berthier untersuchte ein solches Gemenge von Bleiberg (Baden) und fand es zusammengesetzt aus 56,6 Schwefelblei, 19,0 kohlensaurem Bleioxyd, 0,8 Schwefeleisen, 1,2 Schwefelzink, 20,1 Sand und Thon, und 1,0 kohlensaurem Kalk. Dass die Producte selbst von einem und demselben Orte verschieden zusammengesetzt seien, ist sehr wahrscheinlich. *(P.) By.*

Alstonit, ein Mineral von der chemischen Zusammensetzung des Barytocalcit (s. d.), aber nicht wie dieser von monoklinoëdrischer, sondern von rhombischer Krystallform, so dass also die Verbindung $BaO . CO_2 + CaO . CO_2$ dimorph auftritt. Findet sich besonders zu Alston in Cumberland. *Th. S.*

Altait s. Tellurblei.

Althäaschleim s. Gummi u. Pflanzenschleime.

Althäin, Althein, syn. Asparagin.

Althionsäure hatte Magnus früher die Aetherschwefelsäure genannt. Später wählte Regnault[1]) diesen Namen zur Bezeichnung einer Säure, welche er in dem Rückstande von der Darstellung des ölbildenden Gases (aus 1 Thl. Alkohol und 6 Thln. Schwefelsäurehydrat) fand, und deren Salze gleiche Zusammensetzung mit den ätherunterschwefelsauren Salzen besitzen, $= RO . C_4 H_5 O_7 S_2$, jedoch sonst von ihnen verschieden sein sollen. Zur Darstellung der Salze wird der saure Rückstand nach dem Verdünnen mit Kalkmilch gesättigt, das Filtrat abgedampft und darauf der Kalk mit Oxalsäure gefällt. Durch Neutralisation des sauren Filtrats mit Barytwasser, Fällen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure und Verdampfen der neutralen Lösung, zuerst durch Wärme, hernach im Vacuum, krystallisirt das Barytsalz ($BaO . C_4 H_5 O_7 S_2$), welches sich von ätherunterschwefelsaurem Baryt durch seine leichtere Auflöslichkeit im heissen Alkohol unterscheiden soll, und besonders dadurch abweicht, dass seine wässerige Lösung beim Kochen sich unter Ausscheidung von schwefelsaurem Baryt und Freiwerden von Säure zerlegt und in ein leichtlösliches Barytsalz (wahrscheinlich ätherunterschwefelsauren Baryt) übergeht. Die Lösung des althionsauren Kalks gesteht beim Abdampfen, ohne zu krystallisiren. Das Kupfersalz bildet dünne rhombische Blättchen. Das althionsaure Ammoniumoxyd ($NH_4O . C_4H_5O_7S_2$) bildet kleine zerfliessliche Blättchen.

Es ist Magnus nicht gelungen, nach dem angegebenen Verfahren aus dem Rückstande eine Säure von den Eigenschaften der Althionsäure abzuscheiden, er erhielt immer nur Gemenge von äthionsaurem und ätherunterschwefelsaurem Baryt mit dem ätherschwefelsauren Salze.

---

[1]) Annal. de chim. et phys. [2.] T. LXV, p. 98; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXV, S. 48.

Wahrscheinlich besteht die Althionsäure aus einem Gemische von Aetherunterschwefelsäure und Aetherschwefelsäure, wodurch sowohl ihre Isomerie mit diesem, wie das erwähnte Verhalten des Barytsalzes erklärt wird. *(H. K.) Fe.*

Aluchi- (Alouchi-) Harz. Kommt aus Madagaskar, nach Valmont de Bomare von einem Baume, dort Timpi genannt, nach Anderen von der *Wintera aromatica.* Es ist zerreiblich, aussen weisslich, innen schwärzlich, marmorirt aussehend, von stark aromatischem, pfefferartigem, bitterem Geschmack. In demselben fand Bonastre[1]) ein im kalten Weingeist leicht lösliches (68,182), und ein darin schwer lösliches Harz (20,455), ein unangenehm riechendes ätherisches Oel (1,578), eine freie Säure (0,189), ein Ammoniaksalz (0,379), bitteren Extractivstoff (1,136), Unreinigkeiten, namentlich Kalk (4,167), abgerechnet 3,914 Verlust. — Das schwerlösliche Harz scheint ein eigenthümliches zu sein. Man gewinnt es, wenn man das ganze Harz, nachdem es mit kaltem Weingeist ausgezogen ist, mit Weingeist auskocht, die Lösung noch siedend filtrirt und erkalten lässt. Es scheidet sich dann in Flocken aus. Noch mehr davon erhält man durch Abdampfen des weingeistigen Auszugs. Bei vorsichtiger Erhitzung schmilzt es und verdampft mit Harzgeruch, ohne dass der Rückstand sich schwärzt; stärker erhitzt, sublimirt es in Blättchen. Es löst sich leicht in Aether, nicht aber in Natronlauge, das ihm bloss noch etwa anhängendes leichtlösliches Harz entzieht. *(P.) Fe.*

Aludeln (Sublimirtöpfe) heissen die birnförmig gestalteten thönernen Geräthe, die oben und unten offen sind und auf der einen Seite, dem oberen Theil eine weitere, an dem anderen diametral entgegengesetzten Ende in dem verlängerten Halse eine engere Oeffnung haben, und im Wesentlichen den Vorstössen ähnlich sind. Sie sollen sich von den Arabern herschreiben, und dienen, oder dienten (denn jetzt sollen zweckmässigere Einrichtungen getroffen sein) in den spanischen Quecksilberhütten als Verdichtungskammern der aus Retorten ausgetriebenen Quecksilberdämpfe, indem man eine lange Reihe der Aludeln schnurartig zusammenfügte (Aludelschnüre), zu welchem Behufe sie die beschriebene Gestalt haben, von denen mehrere Reihen auf einer muldenförmigen Fläche (dem Aludelplan) neben einander lagen. *(P.) By.*

Alumil nannte Kastner das Aluminiumoxyd in seinen Verbindungen mit Säuren.

Aluminate heissen die Verbindungen der Thonerde mit stärkeren Basen (s. Aluminiumoxyd).

Aluminit, Halle'sche Thonerde (fälschlich auch reine Thonerde genannt). Ein zuerst im Garten des Pädagogiums zu Halle gefundenes und so lange für ein Kunstproduct gehaltenes Mineral, bis man es auch in Amerika (New-Haven) entdeckte. Es ist weiss und erdig, hat ein specif. Gewicht von 1,66 bis 1,7 und ist drittel-schwefelsaure Thonerde mit Wasser $= Al_2O_3 + 9HO$. *P.*

---

[1]) Journ. d. Pharm. Bd. X, S. 1.

Aluminium, *Alumium* (von *Alumen*, Alaun). Radical der Thonerde. Atomgewicht = 13,75; Zeichen: Al. Das Aluminium ist eines der sich nie frei findenden, aber in chemischer Verbindung in der grössten Menge und Verbreitung vorkommenden Elemente unseres Erdkörpers, insofern es im oxydirten Zustande als Thonerde einen Bestandtheil vieler Mineralien ausmacht, welche Gemengtheile von Hauptgebirgsarten unserer Erde sind. Ausser in dieser Verbindung mit Sauerstoff kommt es nur noch in Verbindung mit Fluor in den beiden Mineralien, dem selteneren Topas und dem Kryolith vor.

Nachdem H. Davy 1807 die zusammengesetzte Natur der Alkalien und alkalischen Erden entdeckt und sie vermittelst des elektrischen Stromes in Sauerstoff und Metalle zerlegt hatte, versuchte er auch die Zerlegung der Thonerde. Aber sie gelang ihm auf diesem Wege so wenig, als nachher durch Glühen von Thonerde in Kaliumdampf.

Als es Oersted 1824 gelungen war, das wasserfreie Aluminiumchlorid darzustellen, versuchte er aus diesem vermittelst Kaliumamalgam das Aluminium abzuscheiden [1]). In der That glaubte er auf diese Weise ein Aluminiumamalgam erhalten zu haben, von dem er angab, dass es durch Destillation in Quecksilber und zurückbleibendes Aluminium zerlegt werden könnte. Von dem so erhaltenen Aluminium sagt er nur, es sei ein an Farbe und Glanz dem Zinn ähnlicher Metallklumpen gewesen.

Von Oersted selbst dazu aufgefordert, nahm Wöhler 1827 diese Versuche wieder auf, konnte aber auf diesem Wege kein Aluminiumamalgam erhalten, wie auch aus dem später ermittelten Umstande, dass das Aluminium sich mit Quecksilber nicht verbindet, erklärlich ist. Dagegen gelang ihm die Reduction des Aluminiums einfach durch Zersetzung des Aluminiumchlorids mit Kalium. Er beschrieb genau das Verfahren der Darstellung und alle Eigenschaften des Aluminiums, sowie auch mehrere seiner bis dahin unbekannt gewesenen Verbindungen [2]). Er erhielt es aber nur als graues Metallpulver, das unter dem Polirstahl zinnweissen Metallglanz annahm; mit zu kleinen Mengen arbeitend, gelang es ihm nicht, dasselbe im compacten Zustande darzustellen. Erst im Jahre 1845 machte er die Beobachtung [3]), dass es in kleinen geschmolzenen Kugeln erhalten wird, wenn man die Reduction auf die unterdessen auch von Liebig [4]) angegebene Weise ausführt, nämlich durch Erhitzen von Kalium im Dampf von Chloraluminium. In diesem compacten Zustande beschrieb es Wöhler schon damals als ein vollkommen geschmeidiges, zu den dünnsten Platten aushämmerbares Metall von der Farbe und dem Glanz des Zinns und von 2,5 specif. Gewicht im ungehämmerten, von 2,67 im gehämmerten Zustande. Er fand, dass es an der Luft unverändert bleibt, dass es schon vor dem Löthrohre schmelzbar ist, dass es aus den alkalischen Lösungen der Oxyde von Blei, Zinn und Silber diese Metalle krystallinisch reducirt, und dass es von Salzsäure, sowie selbst von verdünnter Kalilauge unter Wasserstoffentwickelung leicht aufgelöst wird.

Neue Untersuchungen über dieses Metall wurden 1854 von H. Sainte-Claire Deville publicirt. Er stellte es in grösserem Maass-

---

[1]) Oversigt over det K. Danske Videnskaberes Selbskabs Forhandlingar, fra 31. Mai 1824, til 31. Mai 1825. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XI, S. 146. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIII, S. 422. — [4]) Ebend. Bd. XVII, S. 47.

stabe dar, und zwar mit Anwendung von Natrium, welches den Vortheil gewährt, leichter darstellbar und leichter manipulirbar zu sein als Kalium. Es gelang ihm, sich Massen von Aluminium zu verschaffen, wie sie früher noch nicht erhalten worden waren; es gelang ihm, das zertheilte Aluminium unter einer Decke von Chloraluminium und Chlornatrium zu compacten Massen zusammenzuschmelzen, dasselbe zu Draht zu ziehen, zu Blech auszuwalzen und selbst grosse Medaillen daraus zu prägen. Er machte darauf aufmerksam, wie wichtig es bei dem allgemeinen Vorkommen seiner Verbindungen und solchen Eigenschaften für die Industrie werden könne, sobald es auf wohlfeilere Weise und leicht in Massen darstellbar sein werde [1]). Diese in Aussicht gestellte praktische Anwendbarkeit war es vorzüglich, wodurch namentlich in Frankreich die Angaben von Deville das grösste Aufsehen erregten, um so mehr, als hier die früheren Untersuchungen und Angaben von Wöhler und von Bunsen über dieses Metall wenig bekannt gewesen zu sein scheinen oder ignorirt wurden. Für die Wissenschaft ging hieraus jedenfalls der grosse Gewinn hervor, dass sich Kaiser Napoleon III. für die Sache interessirte und eine grosse Summe (so viel bekannt, über 40000 Fr.) zu Versuchen über die fabrikmässige Darstellung dieses Metalls zur Verfügung stellte. Es wurde bei Paris eine kleine Fabrik gegründet, worin Natrium und Chloraluminium, und aus diesem Aluminium im grösseren Maassstabe dargestellt wurde.

Zunächst richtete Deville hierbei sein Augenmerk auf eine wohlfeile Darstellungsweise des Natriums, die ihm in dem Maasse gelang, dass die Productionskosten für 1 Kilogramm Natrium nicht höher als ungefähr 4 Thaler zu stehen kamen, während vor wenigen Jahrzehnten 1 Grm. desselben etwa 2 Thlr. kostete, und man selbst noch vor kaum zwei Jahren das Loth dieses Körpers so bezahlte. Obgleich aber das Aluminium in dieser Fabrik in grossen Massen dargestellt wird, und in fusslange Barren gegossen, zum Theil auch zu Löffeln, Bechern und dergl. verarbeitet auf der Pariser Industrieausstellung zu sehen war, so ist doch im Augenblick sein Preis noch zu hoch, als dass schon jetzt an eine allgemeine Anwendung desselben gedacht werden könnte. Aber sollte die Hoffnung auf eine solche auch niemals in Erfüllung gehen, so wird doch die Wissenschaft stets die grossen Verdienste anerkennen, die sich Deville durch seine mühsamen und schönen Arbeiten um die nähere Kenntniss dieses schon durch sein allgemeines Vorkommen so merkwürdigen Metalls erworben hat [2]).

Zur Vervollständigung dieser historischen Notizen ist noch zu erwähnen, dass es zuerst Bunsen [3]) 1854 gelang, das Aluminium auch auf elektrolytischem Wege darzustellen, mit Anwendung des von ihm erfundenen und schon 1852 veröffentlichten und genau beschriebenen Princips, die in hoher Temperatur geschmolzene Chlorverbindung oder ein Doppelchlorür derselben durch den elektrischen Strom zu zersetzen.

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXVIII, p. 279.

[2]) Den fortgesetzten Bemühungen, vorzüglich Deville's, soll es nach einer Mittheilung an die Akademie (Compt. rend. T. XLIII, p. 712) bereits gelungen sein, die Fabrikationskosten von 1 Kilogrm. Natrium im October 1856 auf noch nicht ganz 2 Thaler und die von 1 Kilogrm. Aluminium (bei Anwendung von weissem Thon anstatt Ammoniakalauns und des Doppelsalzes von Aluminiumchlorid-Chlornatrium) auf 25 Thaler zu ermässigen. — [3]) Pogg. Annal. Bd. XCII, p. 648.

eine Beobachtung, die auch von Deville[1]) bestätigt wurde; und endlich, dass H. Rose[2]) 1855 die glückliche Idee hatte, zur Darstellung des Aluminiums den Kryolith anzuwenden, eine Verbindung von Fluoraluminium und Fluornatrium, die neuester Zeit in grosser Menge als Mineral in Grönland gefunden ward[3]).

Die von Wöhler 1827 angewandte Methode, das Aluminium zu isoliren, ist folgende: In einen kleinen Porcellantiegel bringt man schichtenweise Aluminiumchlorid (s. d.) und Kalium, ungefähr im Verhältniss gleicher Volume, bindet den Deckel, wegen der Heftigkeit der Reaction, mit einem Draht fest und erhitzt langsam über der Spirituslampe. Sobald die Temperatur einen gewissen Grad erreicht hat, findet die Reduction des Aluminiums unter lebhafter Feuererscheinung, die sich als ein völliges Erglühen des Tiegels von innen nach aussen zeigt, statt. Der kleine zum Gelingen der Operation nöthige Ueberschuss von Aluminiumchlorid raucht dabei ab. Nach dem Erkalten des Tiegels findet man den Inhalt schwarzgrau und geschmolzen; er besteht aus einem Gemenge von Chlorkalium und Aluminium, welches letztere beim Behandeln mit Wasser, wobei ersteres gelöst wird, pulverförmig zurückbleibt.

Die Heftigkeit der Reaction erlaubt nur die Anwendung geringer Mengen Materials, und darin ist wohl der Grund zu suchen, dass auf diese Weise grössere Kugeln von Aluminium nicht erhalten werden können.

Um das Aluminium in kleinen Kügelchen zu erhalten, verfährt man, nach Wöhler, auf folgende Weise: Man bringt wohl getrocknetes Aluminiumchlorid in das Ende eines Rohrs von Eisen oder von Platin, welches mit einem eingeriebenen Metallstöpsel verschlossen werden kann, schiebt in die Nähe des Salzes vom anderen Ende her mit Kalium gefüllte Platinschiffchen und erhitzt, nach Verschluss des Rohrs an dem einen Ende, dasselbe allmälig zwischen Kohlen, so dass das Chloraluminium dampfförmig über das Kalium hinwegstreichen muss. Oder man stellt in einen grösseren gewöhnlichen Schmelztiegel einen kleineren, der das Kalium enthält, während man den Raum zwischen beiden mit einer dem Volum des letzteren gleichen Menge Aluminiumchlorids anfüllt und das Ganze gut bedeckt zwischen Kohlen rasch zum Glühen erhitzt. Nach Beendigung der Operation hat man in beiden Fällen ein Gemenge von Chlorkalium und Aluminiumkügelchen, welche durch Behandeln mit Wasser leicht getrennt werden können.

Deville[4]) verfährt zur Gewinnung von compactem Aluminium im Kleinen folgendermaassen:

200 bis 300 Gramm Chloraluminium bringt man zur Reduction in ein weites Glasrohr zwischen zwei Asbestpfropfen, leitet von dem einen Ende her einen Strom durch concentrirte Schwefelsäure und Chlorcalcium wohl getrocknetes Wasserstoffgas und erwärmt so lange gelinde, bis die beständigen Verunreinigungen des Aluminiumchlorids, als Salzsäure, Chlorschwefel und Chlorsilicium, daraus verflüchtigt sind.

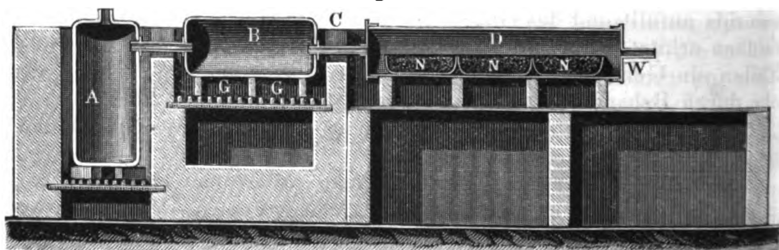
---

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXIX, p. 321.
[2]) Monatsber. d. k. preuss. Akad. d. Wissenschaft zu Berl. 1855, S. 512.
[3]) Nach einer Mittheilung von Dr. Krantz in Bonn findet sich der Kryolith in Evigtok in West-Grönland in einem 80 Fuss mächtigen Lager, welches ein Engländer Taylor bergmännisch ausbeuten lässt (Pogg. Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XCVIII, S. 511). — [4]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLIII, p. 22.

Nachdem alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist, schiebt man unter fortgehendem Wasserstoffgasstrom vom anderen offenen Ende des Rohres her Porcellanschiffchen ein, die mit zwischen Fliesspapier getrocknetem Natrium gefüllt sind, und verstärkt nun die Hitze bis zur Verflüchtigung des Chloraluminiums, damit dasselbe dampfförmig über das geschmolzene Natrium streicht. Bei der Berührung beider findet die Bildung von Chlornatrium und die Abscheidung des Aluminiums statt. Ist alles Natrium verschwunden und hat das gebildete Chlornatrium sich mit Aluminiumchlorid gesättigt, so werden die Schiffchen herausgenommen und in einem weiten Porcellanrohr in einem Strom trockenen Wasserstoffgases abermals so lange bis zum starken Glühen erhitzt, bis alles Aluminiumchlorid-Chlornatrium in eine angebrachte Vorlage absublimirt ist. Das hierbei zu einer oder zwei Massen im Porcellanschiffchen zusammengeschmolzene Aluminium wäscht man mit etwas Wasser, welches den Rest des noch anhängenden Salzes, sowie das durch Einwirkung des Metalls auf das Porcellan reducirte Silicium entfernt. Die einzelnen Theile des so erhaltenen Metalls werden trocken in schmelzendes Aluminiumchlorid-Chlornatrium (s. d.) eingetragen, sobald darin die durch Feuchtigkeit bedingte Entwickelung von Salzsäure aufgehört hat, der Tiegel sodann bedeckt und die Hitze bis zum Zusammenschmelzen des Aluminiums verstärkt. Man giesst, sobald während des Erkaltens das Metall erstarrt ist, das noch geschmolzene Salz davon ab.

Aehnlich diesem angegebenen Verfahren ist nach Deville's Mittheilungen [1]) das, welches im Grossen zur Fabrikation des Aluminiums angewandt wird, sowohl früher in der Fabrik Javel, als später bei den Gebrüdern Rousseau in Paris, welche zuerst dieses Metall im Grossen darstellten, und in einer zweiten Fabrik bei Rouen. Es wird hier das durch Darstellung im Grossen erhaltene Aluminiumchlorid (s. d. Art.) in einen senkrecht stehenden Cylinder *A* (Fig. 35) gebracht, welcher durch einen kleinen Heerd *F* erwärmt werden kann; aus diesem destillirt es leicht durch eine Röhre *Y* in einen zweiten horizontalen Cylinder *B*, der mit 60 bis

Fig. 35.



80 Kilogrm. Eisenspitzen (*Pointes de fer*) gefüllt ist und durch einen besonderen Heerd *G* bis zur dunkeln Rothgluth erwärmt werden kann. Dieser zweite Cylinder *B* dient zum Reinigen des rohen Aluminiumchlorids, indem das metallische Eisen das leicht flüchtige Eisenchlorid in schwerer flüchtiges Eisenchlorür verwandelt, die durch das Einwirken der atmo-

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLVI, p. 444.

sphärischen Feuchtigkeit auf das Chloraluminium erzeugte Salzsäure wegnimmt, und endlich den Chlorschwefel, unter Bildung von Eisenchlorür und Schwefeleisen, zersetzt. Aus diesem Cylinder führt ein sehr weites Rohr *C*, welches auf einer Temperatur von 300° C. erhalten wird, damit sich in ihm die letzten Theile von Eisenchlorür absetzen, während die Chloraluminiumdämpfe ungehindert durchgehen, in einen horizontal liegenden Cylinder *D* von ansehnlicher Länge, in dem sich 3 Schalen *N*, jede mit 500 Grm. Natrium, befinden. Dieser letztere Cylinder wird fast bis zur dunkeln Rothgluth erhitzt, wo alsdann die Reduction ziemlich lebhaft vor sich geht. Das Chloraluminium bildet mit dem sich bildenden Chlornatrium eine leicht flüchtige Doppelverbindung, welche dann von der ersten Schale zur zweiten sublimirt u. s. w. Ist die Zersetzung beendet, so nimmt man die Schalen heraus, überdeckt jede mit einer leeren ebensolchen und lässt sie so erkalten. Alsdann bringt man den Inhalt jeder Schale in einen Schmelztiegel und erwärmt bis zum vollständigen Schmelzen, bis die leicht flüchtige Doppelverbindung abzurauchen beginnt. Die Reduction wird in den Schalen durch das Natrium nicht vollständig beendet, allein die oben aufliegende Doppelverbindung reicht immer hin, diese vollständige Reduction beim Schmelzen im Tiegel zu bewerkstelligen. Das Aluminium findet sich dann in Berührung mit einem Ueberschuss seines Chlorids, was für die erfolgreiche Gewinnung desselben nöthig ist. Sobald die Tiegel erkaltet sind, nimmt man die Decke von fast reinem Kochsalz weg und legt sie beiseite, während man den unteren Theil, welcher die mehr oder weniger reinen Metallkugeln enthält, mit Wasser behandelt. Aber unglücklicher Weise greift dieses Wasser, welches das noch in der Masse enthaltene Aluminiumchlorid auflöst, das Metall sehr leicht und rasch an und man rettet dabei nur die Kugeln, welche grösser als ein Nadelkopf sind. Man trocknet dieselben, bringt sie in einen hessischen Schmelztiegel, erwärmt denselben bis zur Rothgluth und drückt sie, wenn sie zu schmelzen beginnen, mit einem thönernen Pfeifenstiel zusammen. Alle vereinigen sich so zu einer einzigen Masse, die man dann in Stangenformen ausgiesst. Man muss sehr dafür sorgen, um nicht einen weiteren Verlust von Aluminium zu erleiden, dass das angewandte Natrium kohlenfrei ist, weil sonst sich Cyanverbindungen bilden, die sich bei der Behandlung mit Wasser in Ammoniak umsetzen; ebenso muss man sich vor einem Natriumgehalt des Aluminiums hüten, und es ist deshalb gut, das erhaltene Metall noch einmal mit wenig der Doppelverbindung von Aluminiumchlorid-Natriumchlorid zu schmelzen.

Nach den neuesten Nachrichten soll man jetzt in Paris die Darstellung des Aluminiums im Grossen so ausführen, dass man das Aluminiumchlorid sogleich bei seiner Bereitung über Kochsalz leitet, also das Doppelsalz darstellt, dieses mit Natriumstangen vermischt, durch Schaufeln in einen Flammenofen wirft und so das Aluminium ausgeschmolzen erhält.

Zur Reduction des Aluminiums durch den galvanischen Strom bedient man sich, nach Bunsen, eines Gemenges äquivalenter Gewichte von Aluminiumchlorid und Chlornatrium, welches die zur Elektrolyse nöthige Schmelzbarkeit (185° C.) besitzt. Als Zersetzungszelle benutzt man einen ungefähr $3^1/_2$ Zoll hohen und 2 Zoll weiten Porcellantiegel, der eine bis zu seiner halben Tiefe hinabgehende, mittelst eines

Schlüsselkammes aus einem Porcellandeckel gefertigte Scheidewand enthält, welche dazu dient, das bei der Zersetzung sich entwickelnde Chlorgas vom reducirten Aluminium abzuhalten und von jenem gesondert entweichen zu lassen. Der Tiegel wird mit einem aus gewöhnlichem Ziegelstein gefeilten doppelt durchbohrten Deckel bedeckt, durch dessen Durchbohrungen zwei als Polenden dienende Kohlenstücke von derselben Masse, woraus die Kohlencylinder der Bunsen'schen Kette bestehen, bis fast auf den Boden des Tiegels geführt werden. Zur Befestigung dieser Kohlenpole im Deckel dienen Kohlenkeile, zwischen welche man auch die beiden Platinstreifen, welche den Strom zu- und ableiten, einklemmt.

Da sich das Metall bei niedriger Temperatur pulverförmig abscheidet, trägt man, um den Schmelzpunkt des Gemisches während der Elektrolyse zu erhöhen, damit eine Vereinigung des Metallpulvers zu Kugeln erzielt werde, so viel vorher geschmolzenes pulverförmiges Chlornatrium in die Mischung ein, bis beinahe der Schmelzpunkt des Silbers erreicht ist. Nach beendigter Operation findet man in der erkalteten Chlorverbindung das Metall in grossen regulinischen Kugeln, die, um sie zu einem Regulus zu vereinigen, in geschmolzenes weissglühendes Chlornatrium, worin sie untersinken, eingetragen werden.

Die von Deville beschriebene elektrolytische Reductionsmethode weicht von der Bunsen's in etwas ab. Als Material für die Darstellung des Aluminiums dient ebenfalls die Doppelverbindung von Aluminiumchlorid mit Chlornatrium, welche man durch Mengen von 2 Thln. Aluminiumchlorid und 1 Thl. trockenem pulverförmigen Chlornatrium in einer auf 200° C. erwärmten Porcellanschale erhält, wo die Verbindung unter Wärmeentwickelung und Schmelzen vor sich geht. Man bringt dies Doppelsalz in einen heissen Porcellantiegel, durch dessen Deckel eine breite Platinplatte nahe am Rande und eine poröse cylindrische Zelle in der Mitte gesteckt ist. Letztere füllt man mit demselben Doppelchlorid und senkt eine als positives Polende dienende Kohlenspitze hinein. Die Platinplatte dient als negatives Polende. Ein durch wenige Elemente erzeugter Strom bewirkt eine Abscheidung von Aluminium und Chlornatrium auf dem Platin, das von Zeit zu Zeit herausgenommen, vom gebildeten Ueberzuge rasch befreit werden muss. Man trägt Sorge, dass der dadurch entstehende Verlust von Chlornatrium durch zeitweises Hinzufügen dieses trockenen Salzes in die poröse Zelle wieder ausgeglichen wird.

Die erhaltenen Ueberzüge werden in einem Porcellantiegel geschmolzen und durch Wasser vom Chlornatrium befreit. Das Aluminium bleibt als ein graues Metallpulver zurück, das durch öfteres Umschmelzen mit Aluminiumchlorid-Chlornatrium in regulinischen Massen erhalten werden kann. Gewöhnlich besitzt das sich zuerst abscheidende Metall eine durch einen Gehalt an Silicium bedingte Sprödigkeit.

Mit Hülfe des galvanischen Stroms soll man endlich das Aluminium noch auf zwei andere Weisen darstellen können: So giebt Gore [1]) an, dass, wenn man Thonerde mit überschüssiger Salzsäure kocht und die Chloraluminiumlösung mit ein Sechstheil Wasser verdünnt, in sie ein mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. Schwefelsäure auf 12 Thle. Wasser) angefülltes Thonerdegefäss stellt und nun ein galvani-

[1]) Phil. Mag. Bd. VII, S. 227.

sches Element so anbringt, dass das Zink in der verdünnten Schwefelsäure sich befindet und die Kupferplatte in der Chloraluminiumlösung, sich letztere mit Aluminium überzieht.

Nach Duvivier[1]) erhält man Kügelchen von Aluminium, indem man der Flamme der Kohlenspitzen einer aus 80 Bunsen'schen Elementen bestehenden Batterie ein Stück blätterigen Disthens aussetzt und es während 3 bis 4 Minuten geschmolzen erhält.

Um das Aluminium aus Kryolith zu reduciren, verfährt man nach H. Rose folgendermaassen: Man füllt abwechselnd Schichten trockenen Kryolithpulvers und Natrium in dünne gusseiserne Tiegel, bedeckt das Ganze mit einer Schicht Chlorkalium und erhitzt bis zur starken Rothgluth. Die feste Masse des erkalteten Tiegels behandelt man wegen der Schwerlöslichkeit des Fluornatriums 12 Stunden lang mit Wasser, nach welcher Zeit sich die noch ungelösten Klumpen mit einem Pistill in einem Porcellanmörser zerdrücken lassen. Man findet darin kleinere und grössere Aluminiumkugeln. Die grösseren sondert man ab, während die Masse mit den kleineren, die sich nicht durch Schlämmen von der Thonerde trennen lassen, da letztere specifisch schwerer als sie ist, mit verdünnter Salpetersäure behandelt wird, wodurch zwar die geglühte Thonerde nicht gelöst wird, aber die Aluminiumkugeln erst ihren metallischen Glanz erhalten. Man trocknet sie, worauf die feine Thonerde durch Reiben auf Musselin von den kleinen Metallkugeln, welche auf dem Zeuge zurückbleiben, getrennt wird. Sie können unter einer Decke von Chloraluminium-Chlornatrium zusammengeschmolzen werden.

Die verschiedene Ausbeute an Aluminium auf diesem Wege, die von 9 Proc. der angewandten Gewichtsmenge Kryoliths abwärts bis zum vollständigen Misslingen des Versuchs geht, beweist, dass hierbei zuweilen noch hindernde unbekannte Umstände eintreten, deren Beseitigung bis jetzt nicht in der Gewalt des Experimentators liegt.

Deville[2]) änderte dieses Verfahren in so weit ab, als er einen Porcellantiegel anwandte, in dem er Schichten pulverförmigen mit Chlornatrium gemengten Kryoliths mit Schichten von Natrium abwechseln liess, den Porcellantiegel in einen gewöhnlichen Schmelztiegel brachte und einer lebhaften Rothgluth aussetzte. Alles Aluminium fand sich nach dem Erkalten in eine Kugel zusammengeschmolzen auf dem Boden des Tiegels. Wenn die Masse noch flüssig ist oder selbst noch, wenn sie auf der Oberfläche zu erkalten anfängt, bemerkt man ein an der Luft entzündbares Gas ihr entsteigen, was ohne Zweifel Phosphordampf ist, und von einem Phosphorsäuregehalt des Kryoliths, der auch mit molybdänsaurem Ammoniak nachgewiesen werden kann, herrührt.

Nach Wöhler kann man diese Reduction auch in gewöhnlichen Thontiegeln vornehmen, was schon den Vortheil hat, dass man den Tiegel nachher zerschlagen und aus der Schlacke die Aluminiumkugeln leicht aussondern kann. Aber das so erhaltene Aluminium ist häufig spröde durch einen Gehalt an Silicium, welches dasselbe aus dem sich bildenden Fluorkieselnatrium reducirt, und welches man auch öfters in schwarzen sechs- und dreiseitigen Tafeln auf der Oberfläche der Kugeln krystallisirt findet. Vielleicht lässt sich diese Verunreinigung vermei-

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXVIII, p. 1066. — [2]) Compt. rend. de l'acad. T. XLI, p. 1058.

den, wenn man die Tiegel, wie es Deville zu einem anderen Zweck vorschlägt, zuvor mit einem Gemenge von Thonerde und nassem Thonerdehydrat auskleidet. Jedenfalls kann solches siliciumhaltige Aluminium zweckmässig zur Darstellung des Siliciums aus Fluorkieselnatrium verwandt werden, indem man es mit ungefähr dem 20fachen Gewicht des wohl getrockneten Salzes in einem Thontiegel bei Silberschmelzhitze zusammenschmilzt und aus dem erhaltenen spröden Regulus das Aluminium mit heisser Salzsäure auszieht, wobei das Silicium in Gestalt eisenschwarzer, dem Graphit höchst ähnlicher Krystallblätter zurückbleibt [1]). Oder man befreit das im Thontiegel dargestellte Aluminium dadurch vom Silicium, dass man es unter einer Decke von kohlensaurem Kali und Kochsalz umschmilzt, wodurch das Silicium auf Kosten der Kohlensäure zu Kieselsäure verbrannt wird.

Nach Wöhler's Angabe scheint es zweckmässig zu sein, den Kryolith als feines Pulver zuvor mit $1/4$ oder $1/3$ seines Gewichts gut ausgetrockneten Salmiakpulvers in einem Platintiegel zu erhitzen, wodurch unter Verflüchtigung von Fluorammonium, vor dessen Dämpfen man sich zu hüten hat, $1/3$ des Fluornatriums in Chlornatrium verwandelt und eine Masse erhalten wird, die noch leichter schmelzbar ist als der Kryolith. Die Reduction aus Kryolith misslingt häufig oder giebt nur geringe Ausbeute, was zum Theil darin seinen Grund haben mag, dass sich öfters das Natrium, ehe es die Zersetzung bewirkt, geschmolzen auf die Oberfläche der Masse erhebt und verbrennt. Jedenfalls scheint es zweckmässig zu sein, den Tiegel in einen gut ziehenden Windofen, in dem sich die Kohlen bereits im vollen Brande befinden, so rasch wie möglich zum Glühen zu erhitzen und ihn, so wie er völlig glüht, wieder herauszunehmen und erkalten zu lassen. Erhitzt man länger, so läuft man Gefahr, dass er durch das Fluornatrium und den überschüssigen Kryolith durchbohrt wird, ohne dass es gelingt, die zerstreuten kleinen Aluminiumkugeln zu einer einzigen zusammengeschmolzen zu erhalten.

Um aus dem Kryolith, mit Anwendung von Thontiegeln Aluminium zu reduciren, verfährt man, nach Wöhler [2]), am besten und sicher auf folgende Weise: Man vermischt den Kryolith, fein gerieben und wohl getrocknet, mit dem gleichen Gewicht eines Gemenges von 7 Thln. Chlornatrium und 9 Thln. Chlorkalium (am besten vorher zusammengeschmolzen und fein gerieben), füllt diese Masse in abwechselnden Schichten, die man stark zusammendrückt, mit Scheiben von Natrium in den Tiegel, den man vorher gut ausgetrocknet hat, stellt denselben in einen schon vorher geheizten gut ziehenden Windofen, umgiebt ihn mit schon glühenden Kohlen und bringt ihn rasch zum vollen Glühen. Auf 50 Grm. des Gemenges nimmt man 8 bis 10 Grm. Natrium. Im Moment der Reduction hört man gewöhnlich ein Geräusch und es entweicht Natrium, das mit Flamme verbrennt. Nachdem diese aufgehört hat, giebt man ungefähr noch eine Viertelstunde lang gutes Feuer, um die Masse in gehörigen Fluss zu bringen, und lässt dann den Tiegel erkalten. Beim Zerschlagen desselben findet man das Aluminium in der Regel zu einem einzigen blanken Regulus, gewöhnlich mit gestrickt krystallinischer Oberfläche zusammengeschmol-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 266. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIX, S. 255.

zen; bisweilen finden sich auch noch einzelne kleinere Körner, aber nie so klein, dass sie nicht leicht ausgeschlagen werden könnten. Von 50 Grm. des Gemenges, also von 25 Grm. Kryolith erhält man zwar immer einen über 1 Grm. schweren Regulus, jedoch nie den ganzen Aluminiumgehalt des Kryoliths, der 13 Proc. beträgt. Der Vortheil dieses Verfahrens besteht darin, dass man sich wie bei der Reduction anderer Metalle der Thontiegel bedienen kann, ohne dass diese von der leicht schmelzenden Masse durchlöchert werden, und dass das Aluminium frei von Silicium erhalten wird. Kleinere Kugeln von Aluminium kann man, nach demselben, auch in einen Porcellantiegel unter einer Decke von Chlormagnesium zusammenschmelzen, welches leichter darstellbar ist, als das Aluminium-Natrium-Chlorid, und welches vom Aluminium nicht zersetzt wird.

Nach Deville [1]) erhält man auch bei Anwendung von Thontiegeln ein gutes Resultat, wenn man ein geschmolzenes Gemenge von 400 Grm. Aluminiumchlorid-Chlornatrium, 200 Grm. Chlornatrium, und 200 Grm. Flussspathpulver oder besser 200 Grm. Kryolith, mit 75 bis 80 Grm. Natrium abwechselnd in einen hessischen Tiegel giebt, langsam bis zur Reaction erhitzt und hierauf die Gluth bis zur Schmelzhitze des Silbers steigert. Bei Anwendung von Flussspath wurden so 20 Grm., bei Anwendung von Kryolith aber 27 Grm. Aluminium in sehr grossen Kugeln erhalten.

C. Brunner [2]) hat in Rücksicht darauf, dass die Aluminiumproduction aus Kryolith immer von dem Vorkommen des letzteren abhängig sein werde, vorgeschlagen, das nach ihm leicht darstellbare Fluoraluminium dafür zu benutzen.

Man verfährt zur Darstellung des Fluoraluminiums auf die Weise, dass man reine Thonerde in höherer Temperatur den Dämpfen von Flusssäure aussetzt. Zu diesem Ende bringt man sie in einen Platintiegel, hängt denselben mittelst eines Eisendrahts über eine gute Spirituslampe oder ein Kohlenfeuer in schiefer Stellung auf und erhitzt ihn nur bis zum eben anfangenden Glühen, bei welchem Wärmegrad die schnellste Absorption stattfindet. Alsdann lässt man die flusssauren Dämpfe, die aus einer Blei- oder Platinretorte entwickelt werden, mitten in die Thonerde hineindringen, die man, um alle Theile mit dem Gase in Berührung zu bringen, mit einem Platinspatel öfters umrührt. Da bei dieser Operation das Thonerdepulver sein Ansehen nicht merklich ändert, so beobachtet man das Fortschreiten und die Beendigung der Arbeit durch die Gewichtszunahme des Tiegels von Zeit zu Zeit. Es entsteht nämlich aus Al_2O_3 die Verbindung Al_2F_3 und in Folge davon eine Gewichtszunahme von 100 auf 163,3. Obgleich man diesen Punkt der vollständigen Umwandlung nur nach ziemlich langer Arbeit erreicht, so kann er doch erreicht werden. Bei der Verwendung des Fluoraluminiums zur Aluminiumdarstellung indessen erspart man Zeit und Mühe, wenn man die Vermehrung nur bis 150 fortsetzt.

Um daraus nun das Aluminium darzustellen, schichtet man es in einem hessischen Tiegel mit der Hälfte seines Gewichts in dünne Scheiben zerschnittenen Natriums, drückt das Gemenge mit einem Stempel möglichst fest und bedeckt es einen halben Zoll hoch mit zerstosse-

[1]) Annal. de chim. et de phys. T. XLVI, p. 415. — [2]) Pogg. Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XCVIII, S. 488.

nem, vorher geschmolzenem Kochsalz. Nachdem der Tiegel mit seinem Deckel oder besser mit einem runden feuerfesten Backstein bedeckt ist, giebt man ein rasches ziemlich kräftiges Feuer, so dass eine gute Rothgluth erreicht wird. Weissglühhitze ist nicht zu empfehlen, ebensowenig zu lange andauernde Rothgluth, da sonst reducirtes Aluminium verbrennen oder der Tiegel durch die Einwirkung vom gebildeten Fluornatrium Schaden leiden kann. Am besten ist es, die Feuerung nach der Reduction, welche sich durch ein Zischen und Krachen im Tiegel kund giebt, nur noch 5 bis 8 Minuten andauern zu lassen. Man rührt die geschmolzene Masse mit einem thönernen Pfeifenstiel um, wodurch sich das Aluminium zu einem Klumpen vereinigt, welcher sich auf dem Boden des Tiegels als runde völlig metallische Kugel findet. In der übrigen Salzmasse finden sich noch kleinere Kugeln, welche durch Zerdrücken derselben, Schlämmen mit Wasser und Auslesen gewonnen werden können.

Das Aluminium bildet im ungeschmolzenen Zustande ein graues Pulver, das unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt und beim Erhitzen an der Luft mit grossem Glanze und in Sauerstoffgas mit so grosser Wärmeentwickelung verbrennt, dass die entstehende Thonerde schmilzt. Im compacten geschmolzenen Zustande ist das Aluminium ein zinnweisses, stark glänzendes geschmeidiges Metall mit einem Stich ins Bläuliche, das sich selbst bei Weissglühhitze an der Luft oder im Sauerstoffgas kaum verändert, welches durch Wasserdämpfe erst in der Gluth eines Reverberirofens oberflächlich oxydirt wird, und die Elektricität achtmal besser als Eisen leitet.

Das Aluminium ist ungemein zähe, so dass es bis zu den feinsten Drähten gestreckt werden kann; es lässt sich leicht feilen, ohne in der Feile teigig hängen zu bleiben, zeigt, zwischen den Fingern gerieben, den Geruch des Eisens, und wenn es auf einen harten Körper fällt, einen ausgezeichneten glasglockenähnlichen Klang. Es besitzt fast die Härte des reinen Silbers und nach dem Hämmern fast die des Eisens, wobei es zugleich viel elastischer wird. Sein specif. Gewicht = 2,56 wird durch das Hämmern auf 2,67 erhöht. Gehämmertes Metall auf 100° C. erwärmt, zeigt, wenn es wieder erkaltet ist, das nur wenig geringere specif. Gewicht = 2,65.

Der Schmelzpunkt des Aluminiums liegt zwischen dem des Zinks und dem des Silbers, ungefähr bei 700° C. Erkaltet es langsam, so zeigt es leicht krystallinische Formen, wahrscheinlich reguläre Octaëder.

Das Aluminium ist fast unmagnetisch (Poggendorff und Riess). Mit amalgamirtem Zink zu einem Element verbunden, giebt es in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser einen ebenso starken Strom und liefert eben so viel Wasserstoffgas als ein Element aus Zink und Platin (Hulot).

In Kalilauge ist dasselbe negativ gegen Zink, positiv aber gegen Kadmium, Zinn, Blei, Eisen, Kupfer und Platin. Als positives Metall angewandt, giebt es in dieser Flüssigkeit mit Kupfer combinirt den stärksten Strom. In Salzsäure ist es negativ gegen Zink und Kadmium, positiv gegen Zinn, Blei, Eisen, Kupfer und Platin. Auch hierbei giebt es mit Kupfer combinirt den stärksten Strom. In verdünnter Salpetersäure ist es negativ gegen Zink, Kadmium, Zinn, Blei und Eisen, positiv gegen Kupfer und Platin. Der Strom mit Zink ist hier stark, der mit den übrigen Metallen nur schwach. In verdünnter

Schwefelsäure ist es negativ gegen Zink, Kadmium, Zinn, Eisen, positiv gegen die übrigen Metalle. Mit Blei combinirt, ist der Strom kaum merklich (Wheatstone).

Das Aluminium steht in der thermoelektrischen Reihe nach Gore[1]) zwischen Zinn und Blei, nach Thomson[2]) jedoch soll es unmittelbar auf das Wismuth folgen.

Das Aluminium zeigt für sich keine grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff; in Sauerstoffgas stark erhitzt, oxydirt es sich nur auf der Oberfläche, worauf das sich hier bildende Oxyd alle weitere Oxydation verhindert. Es zersetzt das Wasser selbst nicht bei Glühhitze. In Berührung mit vielen Metalloxyden erhitzt, oxydirt es sich bei Weissglühhitze, besonders aber, wenn diese Oxyde basischer Natur sind, da das Aluminiumoxyd hier dann als Säure auftritt (Deville). Das Aluminium lässt sich, ohne Veränderung zu erleiden, mit Kalihydrat bis zum Schmelzen desselben erhitzen; auch schmelzender Salpeter bis zur anfangenden Zersetzung erhitzt, oxydirt wohl die ihm beigemengten fremden Metalle, aber nicht das Aluminium selbst, dessen Oxydation erst bei der heftigsten Weissglühhitze hier stattfindet; kommt aber Kieselsäure hinzu, so bildet sich Kiesel-Aluminium, welches viel leichter als das reine Metall und mit sehr lebhaftem Licht verbrennt (Deville). Mit Schwefelkalium lässt das Aluminium sich ohne Veränderung schmelzen, dagegen reducirt es bei hoher Temperatur das schwefelsaure Kali und Natron sogar unter Detonation (Tissier). Beim Erhitzen mit kohlensaurem Kali reducirt es dieses und scheidet Kohle ab, so reducirt es aus kieselsauren Salzen und aus Kieselfluorkalium Kiesel, und aus borsauren Salzen oder Borsäure Bor (Wöhler und Deville). Wird Aluminium mit Blei oder Kupfer auf einer Kapelle zusammen geschmolzen, so oxydiren sich nur die schweren Metalle, bei heller Weissglühhitze wird Bleioxyd wie Kupferoxyd durch Aluminium reducirt; aus Eisenoxyd wird eine Eisen-Aluminiumlegirung abgeschieden; Zinkoxyd und Manganoxydul werden aber nicht verändert.

Salpetersaure Blei- und Silberlösungen werden durch das blanke Metall selbst dann nicht reducirt, wenn diese Lösungen sauer sind, wohl aber scheidet es Blei in Form eines Bleibaums und Silber in compacten krystallinischen Massen aus der Lösung des Bleioxyds in Kali und der des Silberoxyds in Ammoniak aus. Wird das Aluminium in Blei- und Silbersalzlösungen indess mit Zink berührt, so tritt, so lange die Berührung dauert, eine Reduction von Blei und Silber ein. Aus einer Lösung von Zinnoxydul in Kali scheidet es das Zinn in glänzenden Nadeln aus. Aus schwefelsaurer Kupferoxydlösung schlägt es metallisches Kupfer nieder.

Concentrirte Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure wirken in der Kälte nicht auf das Metall ein, erstere auch nicht beim Erwärmen, letztere dagegen löst es dann zu schwefelsaurer Thonerde unter Entwickelung von schwefliger Säure.

Verdünnte Salpetersäure verändert das Metall weder in der Kälte noch in der Wärme, während verdünnte Schwefelsäure es unter Wasserstoffgasentwickelung löst.

---

[1]) Pharmac. Journ. Transact. Vol. XI, p. 506. — [2]) Pogg. Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XCIX, S. 334.

Salzsäure von jeder Concentration löst es unter Wasserstoffgasentwickelung leicht auf. Salzsäuregas verwandelt es schon in niedrigen Temperaturen in Aluminiumchlorid.

Essigsäure wirkt in der Kälte wenig, in der Wärme schneller unter Wasserstoffgasentwickelung auf das Metall ein, weshalb dasselbe z. B. nicht zur Verfertigung von Küchengeräthschaften geeignet erscheint.

Kocht man es einige Augenblicke mit Kochsalzlösung in einem Silbertiegel, so löst sich eine ziemlich beträchtliche Menge davon auf und die Salzlösung reagirt alkalisch.

Schwefelwasserstoffgas verändert dasselbe nicht. Während die geschmolzenen Hydrate der Alkalien nicht auf das Aluminium wirken, oxydiren ihre verdünnten Lösungen, sowie kaustisches Ammoniak dasselbe unter Wasserstoffgasentwickelung; letzteres Alkali behält dabei mehr gebildete Thonerde in Lösung als gewöhnlich.

Das Aluminium verbindet sich mit verschiedenen Metallen (s. Aluminiumlegirungen).

In der Glühhitze verbindet sich das pulverförmige Aluminium unter Feuererscheinung mit den Dämpfen von Schwefel, Phosphor, Arsen, Selen und Tellur zu grauen nicht geschmolzenen Körpern, die unter dem Polirstahl Metallglanz annehmen und sich mit Wasser in Thonerde und die entsprechende Wasserstoffverbindung zerlegen, übrigens noch wenig untersucht sind (Wöhler[1]).

Arsenikaluminium entsteht, unter schwacher Feuererscheinung, wenn Arsenikpulver und pulverförmiges Aluminium mit einander geglüht werden. Die Verbindung stellt ein dunkelgraues, beim Reiben dunklen Metallglanz annehmendes Pulver dar, welches schwach nach Arsenikwasserstoffgas riecht. In der Kälte in Wasser gebracht, fängt es erst nach einiger Zeit an langsam Arsenikwasserstoffgas zu entwickeln, beim Erwärmen geschieht dies rasch.

Phosphoraluminium erhält man, wenn pulverförmiges Aluminium in Phosphorgas bis zum Glühen erhitzt wird, wobei es mit ziemlich starkem Feuer zu einer schwarzgrauen pulverigen Masse verbrennt, die unter dem Polirstahl dunkelgrauen Metallglanz annimmt und beständig nach Phosphorwasserstoffgas riecht. In Wasser geworfen, entwickelt sie nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas.

Telluraluminium. Ein Gemenge von Tellur und pulverförmigem Aluminium bis zum Glühen erhitzt, vereinigt sich mit grosser Heftigkeit unter starker Feuererscheinung. Man muss das Tellur in ganzen Stückchen und nicht pulverförmig anwenden, wenn man eine Explosion vermeiden will. Das Telluraluminium ist eine schwarze metallische zusammengesinterte spröde Masse, die an der Luft stark nach Tellurwasserstoff riecht und in Wasser geworfen mit Heftigkeit dasselbe entwickelt unter Abscheidung von pulverförmigem Tellur.

Auch Schwefel und Selen verbinden sich mit metallischem Aluminium in der Glühhitze unter Feuererscheinung (s. Aluminiumsulfuret und Aluminiumseleniet). *G.*

Aluminium. Bestimmung desselben. Das Aluminium kommt hauptsächlich in Verbindung mit Sauerstoff als Thonerde, frei oder verbunden, vor. Ist diese Verbindung nicht für sich schon in Säure

[1]) Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XI, S. 159.

löslich, so wird sie es leicht beim Glühen mit Alkali. Die so erhaltenen sauren Lösungen zeigen das (bei Aluminiumoxydsalzen näher beschriebene) Verhalten der Thonerde, die sich dann auf verschiedene Weise in dieser Lösung nachweisen und daraus abscheiden lässt. Ist die Thonerde verbunden mit nicht flüchtigen Basen oder Säuren, so werden die Verbindungen, wenn sie vorher in Säuren oder wässerigen Alkalien löslich waren, durch Glühen meistens unlöslich; ist die Thonerde nur mit flüchtigen Säuren verbunden, so entweichen diese beim Glühen, und es bleibt reine Thonerde zurück. Zur quantitativen Bestimmung des Aluminiums wird dasselbe stets als Oxydhydrat, und zwar nöthigenfalls nach Zusatz von Salmiak in den meisten Fällen durch Ammoniak gefällt. Der filtrirte Niederschlag muss seiner voluminösen Beschaffenheit halber sehr lange ausgewaschen werden, am besten mit kochendem Wasser. Er wird alsdann geglüht und als Oxyd gewogen. Seiner Eigenschaft halber, mit grosser Begierde Wasser aus der Luft anzuziehen, wodurch er während des Wägens immer an Gewicht zunimmt, muss das Glühen sehr stark sein und längere Zeit fortgesetzt werden, da stark geglühte Thonerde diese Eigenschaft in viel geringerem Grade besitzt. Eine sehr heftige Glühhitze anzuwenden, ist namentlich auch dann nothwendig, wenn das Thonerdehydrat aus einer Schwefelsäure haltenden Flüssigkeit gefällt ward, weil hierbei immer basisch-schwefelsaures Salz niederfällt, dessen Säure auch durch überschüssiges Ammoniak nicht ganz entzogen wird, durch heftiges Glühen aber unter Zersetzung entweicht. Bei der Fällung von Thonerde durch Ammoniak ist zu beachten, dass der erzeugte Niederschlag in einem Ueberschuss des Fällungsmittels nicht absolut unlöslich ist, besonders wenn man eine verdünnte und von Ammoniaksalzen freie oder daran arme Flüssigkeit hat; man hat daher, um nicht bedeutende Verluste zu erhalten, Sorge zu tragen, dass ein grösserer Ueberschuss von Ammoniak vermieden werde, und dass die Lösung Ammoniaksalze beigemengt enthalte. Zweckmässiger, wo es angeht, ist es daher, die Thonerde durch kohlensaures Ammoniak oder (nach Malaguti und Durocher) durch Schwefelammonium niederzuschlagen, von welchem letzteren dies am vollständigsten geschieht. Kohlensaure fixe Alkalien sind, da sich hierbei immer etwas basisches Salz bildet, der Schwierigkeit des Auswaschens halber nicht anwendbar, da der Rückstand immer auch etwas Alkali zurückhält.

Da die Thonerde aus ihren neutralen und sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff nicht niedergeschlagen wird, so lässt sie sich mit Hülfe dieses Reagens leicht von den dadurch fällbaren Metalloxyden trennen. Auch von Zinkoxyd wird die Thonerde am besten so getrennt, dass man die essigsaure Verbindung beider mit Schwefelwasserstoff behandelt, welcher das Zinkoxyd dann allein fällt.

Soll die Thonerde in Flüssigkeiten bestimmt werden, die Eisenoxyd, Kalk und Magnesia enthalten, so verfährt man auf die Weise, dass man beide nach Zusatz einer hinreichenden Menge von Chlorammonium durch Ammoniak fällt, rasch filtrirt und auswäscht. Der Niederschlag, der, sowie das Fällungsmittel keine Kohlensäure enthielt, keinen Kalk, sondern Thonerde und Eisenoxyd neben mehr oder weniger Magnesia (chemisch mit Thonerde verbunden) enthält, wird noch feucht vom Filter genommen, der am Filter haftende Rest mit verdünnter Salzsäure gelöst und beides zusammen in einer Porcellanschale oder

besser in einem Platintiegel mit überschüssiger Kalilauge eine Zeit lang zum Kochen erhitzt. Die Thonerde bleibt dabei in Kalilauge gelöst, während Magnesia und Eisenoxyd (letzteres, wenn seine Menge beträchtlich ist, gewöhnlich noch mit einer geringen Menge Thonerde vermischt, welche nur durch wiederholte ähnliche Behandlung ausgezogen werden kann) zurückbleiben. Die alkalische Flüssigkeit wird zur Abscheidung der Thonerde mit Salzsäure übersättigt und dann mit reinem Ammoniak gefällt oder nach dem Neutralisiren damit mit Schwefelammonium niedergeschlagen. Oder man fügt zu dem in Salzsäure gelösten, Thonerde und Eisenoxyd haltenden Niederschlag flüssige schweflige Säure oder schwefligsaures Natron, bis alles Eisenoxyd zu Oxydul reducirt ist, neutralisirt mit kohlensaurem Natron, fällt mit Kali im Ueberschuss und kocht so lange, bis der zuerst voluminöse weisse Niederschlag von Eisenoxydulhydrat körnig und schwarz (Eisenoxydoxydul) geworden ist, filtrirt davon die in Kali gelöste Thonerde ab und fällt sie nach Neutralisirung in der Flüssigkeit durch Salzsäure mit Schwefelammonium (Fresenius[1]).

Um die Thonerde von den Oxyden des Eisens, des Nickels und des Kobalts bequem zu trennen, verfährt man nach Rivot[2]) auf die Weise, dass man das Gemenge beider Oxyde in ein Porcellanschiffchen bringt, dieses dann wägt und in der Glühhitze in einem Porcellanrohr so lange trockenes Wasserstoffgas darüber leitet, als noch Wasserbildung stattfindet. Die Thonerde bleibt dabei unverändert, während das andere Oxyd reducirt wird. Aus dem Gewichtsverlust, der die weggegangene Menge Sauerstoff angiebt, lässt sich die Menge des anwesenden anderen Metalloxyds berechnen. Zur Controle bringt man das Porcellanschiffchen sammt der Substanz in verdünnte Salpetersäure, welche das reducirte Metall auflöst und die Thonerde weiss zurücklässt.

Eine andere sehr zweckmässige Methode, die Thonerde von Kobaltoxyd, Nickeloxyd, sowie Zinkoxyd, Manganoxydul, der Kalkerde und Magnesia zu trennen, besteht darin, dass man die gemeinschaftliche Lösung mit geschlämmtem kohlensauren Baryt in der Kälte behandelt, welcher die Thonerde gleich dem Eisenoxyd vollständig niederschlägt. Die Trennung der Thonerde vom überschüssigen kohlensauren Baryt geschieht am leichtesten durch Schwefelsäure, welche die Thonerde allein auflöst. Um die Thonerde von den Alkalien und alkalischen Erden, sowie Eisenoxyd zu trennen, wenn man dieselbe in salpetersaurer Lösung hat, verfährt man nach Deville[3]) (Analyse auf dem Mittelwege), indem man zur Trockne verdampft und in einer mit einem Platinblech bedeckten tarirten Platinschale auf dem Sandbade nach und nach auf etwa 200° bis 250° C. erhitzt, und zwar so lange, bis ein mit Ammoniak befeuchteter Glasstab keine Entwickelung von Salpetersäure mehr andeutet, oder bis etwas salpetrige Säure frei wird. Der Rückstand (welcher Thonerde und Eisenoxyd als unverbundene Oxyde, die Alkalien und alkalischen Erden als neutrale salpetersaure Salze, die Magnesia theils als neutrales, theils als basisches Salz enthält) wird mit concentrirtem salpetersauren Ammoniak wiederholt be-

---

[1]) Fresenius, Quantitative chemische Analyse, 3. Aufl. 1853, S. 295. — Wöhler, Praktische Uebungen in der chem. Analyse. Göttingen 1853, S. 21.

[2]) Annal. de chim. et de phys. T. XXX, p. 188. — [3]) Annal. de chim. et de phys. T. XXXVII, p. 5.

feuchtet und erhitzt, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, sodann mit Wasser in gelinder Wärme digerirt. Ammoniak darf in der erhaltenen heissen Lösung keine Trübung verursachen. Thonerde und Eisenoxyd werden nun auf eine der bereits angegebenen Weisen getrennt. Ist Chromoxyd vorhanden, so geht solches als Chromsäure, die an Alkali gebunden ist, in Auflösung.

Chromoxyd löst sich mit Thonerde in kalter Kalilauge vollständig auf; wird die Lösung längere Zeit gekocht, so fällt das Chromoxyd vollständig nieder, während das alkalische Filtrat die Thonerde enthält, welche dann, wie angegeben, gefällt wird. Beide Oxyde, Thonerde und Chromoxyd, zu trennen, gelingt durch Schmelzen von salpetersaurem und kohlensaurem Alkali nur unvollständig, sofern bei dem nachherigen Zusatz von Salpetersäure ein Theil der entstandenen Chromsäure durch die salpetrige Säure reducirt und somit die Thonerde chromoxydhaltig wird. Die Trennung gelingt aber vollkommen, wenn man die Oxyde wie gewöhnlich mit 2 Thln. Salpeter und 4 Thln. kohlensaurem Natron schmilzt, die Masse mit kochendem Wasser behandelt, viel chlorsaures Kali zufügt und sodann mit Salzsäure schwach übersättigt. Man verdampft nun, indem man von Zeit zu Zeit etwas chlorsaures Kali zufügt, und fällt nach der Wiederauflösung in Wasser die Thonerde mittelst kohlensauren Ammoniaks (Dexter[1]).

Bei quantitativen Bestimmungen der Thonerde ist noch zu berücksichtigen, dass sich dieselbe beim Glühen mit Salmiak leicht als Chloraluminium verflüchtigt (H. Rose), wodurch also leicht ein Verlust stattfindet; andererseits könnte dieses Verhalten vielleicht ein einfaches Mittel bieten zur Trennung der Thonerde von anderen Oxyden, welche mit ihr gemeinschaftlich gefällt werden, dieses Verhalten aber nicht zeigen.

Die Scheidung der Beryllerde und Yttererde von Thonerde hat meistens den Zweck, diese letzteren Oxyde von beigemengter Thonerde zu befreien (s. Beryllium, Thorium und Yttrium, Bestimmung derselben). Enthielt die Flüssigkeit Phosphorsäure, so scheidet sich beim Fällen mit Ammoniak phosphorsaure Thonerde aus; war die Menge der Phosphorsäure im Verhältniss zur Thonerde klein, so fällt die Säure vollständig mit der Base nieder; ist dagegen die Säuremenge grösser, so bleibt ein Theil derselben in Verbindung mit Alkali in der Lösung oder fällt verbunden mit Kalk oder Baryt nieder, je nachdem diese oder jene Basen neben Thonerde in der Flüssigkeit sind. Die Thonerde von der Phosphorsäure zu trennen, ist deshalb umständlich, weil phosphorsaure Thonerde sich gegen die meisten Reagentien wie Thonerdehydrat verhält. Wie bei Phosphorsäure angegeben (siehe Bd. VI, S. 434), wird die Masse mit kieselsaurem Alkali behandelt, wobei Kieselsäure und Thonerde im unlöslichen Rückstande bleiben; dieser wird mit Chlorwasserstoff übergossen, zur Trockne abgedampft, Säure löst dann aus der trockenen Masse die Thonerde auf.

War die Thonerde von der Phosphorsäure mit Weinsteinsäure, Ammoniak und Magnesiasalz getrennt, so enthält die Lösung die Thonerde neben Weinsäure; die Lösung wird dann nach dem Abdampfen zur Zerstörung der organischen Substanz geglüht und der Rückstand mit Salzsäure behandelt, oder besser, da die Thonerde nach dem Glühen schwierig in Säuren löslich ist, mit saurem schwefelsauren Kali ge-

[1]) Pogg. Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. LXXXIX, S. 142.

schmolzen, dann in Wasser gelöst und mit Ammoniak oder Schwefelammonium gefällt. War die phosphorsaure Thonerde mit Chlorbarium, darauf mit kohlensaurem Baryt und Natronlauge behandelt, so erhält man die Thonerde in alkalischer Lösung, aus welcher sie wie gewöhnlich abgeschieden wird. (*H. K.*) *G.*

Aluminiumborfluorid s. Borfluorid.

Aluminiumbromid wird erhalten ganz ähnlich wie das Chlorid, durch Mengen von Alaunerde mit Kohle und Hindurchleiten von Brom über das glühende Gemenge. Das Salz hat die grösste Aehnlichkeit mit dem Aluminiumchlorid, auch in seinen Verhalten zum Wasser. Aus der Lösung von Thonerdehydrat in wässeriger Bromwasserstoffsäure krystallisirt es verbunden mit Wasser in nadelförmigen zerfliesslichen, zu Büscheln vereinigten Krystallen von zusammenziehendem Geschmack, die sehr leicht in Wasser und Weingeist löslich sind und beim Erhitzen unter Entweichen von Bromwasserstoff Alaunerde hinterlassen. Dasselbe Salz wird erhalten durch vorsichtiges Abdampfen einer Lösung von Alaunerdehydrat in wässeriger Bromwasserstoffsäure. *By.*

Aluminiumchlorid, Chloraluminium. Von Oersted 1824 entdeckt. Formel des wasserfreien Chlorids: $Al_2 Gl_3$; Formel der wasserhaltigen Verbindung: $Al_2 Gl_3 + 12 HO$.

Die Bereitung der wasserfreien Verbindung ist mit mancherlei Schwierigkeiten verknüpft, namentlich in Betreff der Gefässe und der wohlfeilen Bereitung von reiner Thonerde (s. Aluminiumoxyd); sie lässt sich nicht aus dem wasserhaltenden Chlorid darstellen, da dieses beim Erhitzen zerfällt in Aluminiumoxyd und Salzsäure.

Um wasserfreies Chloraluminium darzustellen, vermischt man, nach Oersted, reine Thonerde sehr innig mit Kohlenpulver und erhitzt dieses Gemenge in einer Porcellanröhre bis zum Glühen, während man einen Strom trockenen Chlorgases hindurchleitet. Die Zersetzung der Thonerde, welche durch Kohle oder Chlor für sich nicht bewirkt werden kann, geschieht nun leicht bei gleichzeitiger Einwirkung beider unter Bildung von Kohlenoxydgas, Kohlensäure und Chloraluminium, welches letztere sich in der angelegten Vorlage als Sublimat ablagert, während erstere mit dem überschüssigen Chlorgas durch eine zweite Röhre abgeleitet werden.

Nach Wöhler [1]) vermischt man reine von basisch-schwefelsaurem Salz freie Thonerde mit Kohlenpulver, Zucker oder Oel zu einem Teig, verkohlt diesen in einem bedeckten Tiegel und bringt die so erhaltene kohlige Thonerde in eine Porcellanröhre, worin man sie glühend erhält, während ein Strom trockenen Chlorgases darüber streicht. Das Ende der Röhre mündet in einen gläsernen Recipienten luftdicht, aber nur kurz und nahe am Ofen, damit es sich nicht durch gebildetes Chloraluminium verstopft. Das Trocknen des Chlorgases geschieht am zweckmässigsten, indem man dasselbe durch concentrirte Schwefelsäure leitet, mit welcher ein Cylinder halb erfüllt ist. Man hat an der Menge der durch die Schwefelsäure streichenden Gasblasen zugleich ein sichtbares Maass für die Stärke des Stroms. Enthält die

[1]) Pogg. Annal. Bd. XI, S. 146.

Thonerde noch schwefelsaure Salze, so ist dem gebildeten Aluminiumchlorid stets Chlorschwefel beigemengt.

Dies kann, nach Liebig [1]), am bequemsten und mit Umgehung des langweiligen Auswaschens der Thonerde vermieden werden, wenn man eisenfreien Alaun mit etwas überschüssigem Chlorbarium fällt, das Filtrat bis zur Syrupsconsistenz abdampft und im Verhältniss von 5 Thln. angewandten Alauns 1 Thl. Zucker oder Stärke dazu mischt, die Masse eintrocknet und glüht. Das so erhaltene Gemenge von Thonerde und Kohle bringt man in ein 2 bis $2^1/_2$ Fuss langes und 5 bis 6 Linien weites Glasrohr und verfährt auf die oben angegebene Weise weiter.

Um Aluminiumchlorid in grösserer Menge darzustellen, bringt man, nach Bunsen [2]), das Gemenge von Thonerde und Kohle in einem mit einem dicken Beschlag von Lehm und Hammerschlag versehenen weiten Kolben in einen geräumigen Ofen und stürzt über den horizontal aus dem Ofen hervorragenden Theil des Kolbens einen zweiten, dessen Bodenwölbung durchbohrt ist, damit ein weites Glasrohr durch ihn bis auf den Boden des ersten Kolbens geführt werden kann. Der mit dem Gemenge versehene erstere Kolben wird in dem Ofen zur schwachen Rothgluth erhitzt und dann ein Strom trockenen Chlorgases durch das Glasrohr eingeleitet. Das Chloraluminium sublimirt in dem aufgesteckten ausserhalb des Ofens befindlichen zweiten Kolben.

Nach Deville [3]) erhitzt man den Teig von geglühter Thonerde, Kohle und Oel in einem Tiegel, bringt die zerkleinerte Masse in eine Steingutretorte mit kurzem Hals, an dem eine glockenförmige Vorlage steckt, erhitzt die Retorte bis zum Rothglühen und leitet dann trockenes Chlorgas in dieselbe.

Im Grossen wird das Aluminiumchlorid, wie es zur Fabrikation des Aluminiums dient, nach Deville [4]) auf folgende Weise bereitet:

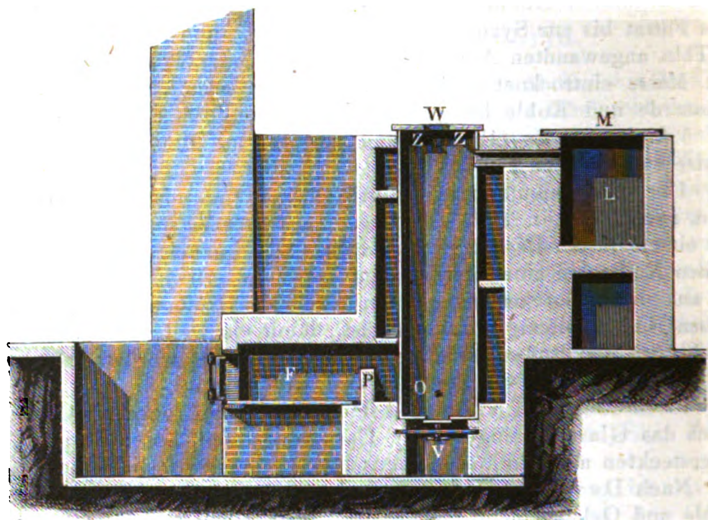
Ein ungefähr 800 Liter haltender Gascylinder wurde um 30 bis 40 Centimeter der Höhe nach abgeschnitten, vertical in einen Ofen von solcher Construction gestellt, dass die auf einem Heerd *F* (Fig. 36 a. f. S.) erzeugte Flamme über eine kleine Steinwand *P* hinweg in Schraubenrichtung um dieselbe geführt werden konnte. Der Cylinder ist am unteren Ende durchbohrt und die so gebildete viereckige 2 Decimeter im Durchmesser haltende Oeffnung *X* mit einem von einer Schraube *V* fest angedrückten Ziegelsteine verschlossen. Ein Porcellanrohr, zu dem Einleiten von Chlorgas dienend, führt durch die Ofenwand in den unteren Theil des Cylinders bei *O* bis in die Mitte der kohligen Thonerdestücke. Gegen die Flamme wird die Porcellanröhre durch einen an seinem Boden durchbohrten und sie umgebenden hessischen Schmelztiegel, der mit Erde und Sand ausgefüllt ist, geschützt. In den Cylinder ist die Röhre mit einem Gemenge von Lehm und Kuhhaaren eingekittet. Der obere Theil des Gascylinders wird durch einen feuerfesten Ziegelstein *Z* bedeckt, welcher in seiner Mitte ein viereckiges Loch *W* von 10 bis 12 Centimeter Durchmesser hat, und welches dazu dient, durch dasselbe das Gemisch von Thonerde und Kohle, je nachdem es durch den Process verschwindet, einzubringen. 30 Centimeter

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. XVII, S. 43. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XCII, S. 648. — [3]) Compt. rend. T. XXXIX, p. 321. — [4]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. XLVI, p. 437.

unter dieser Platte ist in dem Cylinder eine Oeffnung *Y* angebracht, in welche ein seines Bodens beraubter hessischer Schmelztiegel einge-

Fig. 36.



kittet ist, der in die Condensationskammer *L* führt und so den Dämpfen einen Ausweg gestattet. Die Kammer *L* ist ein rechtwinkliges Parallelepipedon, dessen Basis ungefähr 1 Meter im Durchmesser hat und dessen Höhe 1,20 Meter beträgt. Sie hat dieselbe Wand von Backsteinen mit dem Ofen gemein, wodurch die Temperatur hier eine ziemlich hohe wird. Alle anderen Wände derselben müssen aus ziemlich dünnen, kaum mit Mörtel verbundenen Backsteinen bestehen; die Basis aber muss auf einem wohl ausgehöhlten Gewölbe ruhen. Die Decke *M* ist beweglich und wird von einer oder mehreren glasirten Fayence-Platten gebildet. Mit ebensolchen Platten muss ferner das Innere der Kammer gleichmässig ausgelegt sein, die man, um das Schwinden derselben zu vermeiden, gegen einander stellt und mit Oelkitt an einander befestigt. Eine 2 bis 3 Decimeter im Geviert haltende Oeffnung am unteren Theil der Kammer bringt dieselbe mit durch Blei ausgelegten Holzröhren in Verbindung, welche durch eine rechtwinklige Oeffnung in einen gut ziehenden Schornstein münden. In diesen Röhren muss man ferner eine Klappe oder Schieber so anbringen, dass durch sie die Communication des Rauchfangs mit dem Chloraluminiumapparat mehr oder weniger vollständig unterbrochen werden kann.

Ehe der Apparat in Thätigkeit gesetzt werden kann, muss vorher Alles wohl getrocknet werden, vorzüglich die Condensationskammer. Dies geschieht, indem man in dieselbe so lange einen Ofen voll trockener gut glühender Kohlen bringt, bis die Wände keine Feuchtigkeit mehr aushauchen. Man steigert nun langsam die Erwärmung des Cylinders, welcher so lange, bis er trocken ist, bei *Z* offen gelassen wird;

sodann bringt man das Gemisch von Thonerde und Kohle in denselben, verschliesst ihn und giebt Feuer bis zur dunkeln Rothgluth, ehe man das trockene Chlorgas zuströmen lässt. Die obere Oeffnung des Cylinders *W* wird erst dann verschlossen, wenn zu viel Chloraluminiumdämpfe daselbst erscheinen. Erst, wenn man eine 30 Centimeter hohe Schicht des Gemisches im Cylinder hat, nimmt man den am unteren Theil mit Hülfe einer Schraube angebrachten Backsteinverschluss *X* weg, so dass nun durch das dort befindliche Loch die von Thonerde befreiten Kohlen fallen können.

Es ist sehr nöthig, dass von dem neuen trockenen Gemisch immer so viel in den Cylinder nachgebracht wird, dass die Oeffnung des Porcellanrohrs von einer Schicht bedeckt ist, weil sonst die Wände des Cylinders sehr rasch angegriffen werden.

Das Chlor wird durch 8 Ballons, von denen jeder 45 Liter Salzsäure enthält, entwickelt, und zwar so, dass immer 4 gleichzeitig 24 Stunden in Thätigkeit sind, während welcher Zeit die übrigen erkalten. Durch mit Blei ausgelegte Holzröhren, die sich in fliessendem Wasser befinden, wird das Gas abgekühlt, und indem es durch eine Schwefelsäure enthaltende Bleiflasche, sowie durch einen mit Chlorcalcium gefüllten Ballon geleitet wird, getrocknet.

Wenn die Operation gut geht, so findet man das Aluminiumchlorid meist als eine zusammenhängende, feste, krystallinische Masse an der Deckplatte der Condensationskammer; das entweichende Kohlenoxydgas enthält keine weissen Dämpfe beigemengt und besitzt einen, durch Spuren von beigemengtem Chlorsilicium- und Chlorkohlenstoffgas bedingten, stechenden Geruch.

Da der Cylinder leicht leidet, muss der Ofen so eingerichtet sein, dass ohne grosse Mühe die Vertauschung mit einem neuen stattfinden kann. Ebenso ist es nothwendig, dass rings um den Ofen an verschiedenen Stellen einzelne Backsteine nur lose eingelegt sind, damit zu jeder Zeit der Cylinder beobachtet werden kann. Jede Entweichung von Chloraluminium aus demselben nämlich wird durch eine blaue Flamme angezeigt.

Da das Chloraluminium sehr schwierig ohne Zersetzung aufbewahrt werden kann, so ist es vortheilhaft, dasselbe unmittelbar zur Aluminiumfabrikation zu verwenden.

Chloraluminium entsteht ferner beim Ueberleiten von trockenem Salzsäuregas über ein Gemenge von Thonerde und Kohle, aber erst bei sehr starker Hitze. Bei Versuchen, das Chloraluminium durch Erhitzen von entwässertem Alaun und Chlornatrium darzustellen, blieb nur Thonerde und schwefelsaures Kali im Rückstande, während ein Gas, wahrscheinlich Chlorschwefelsäure (SO_2Gl), entwich (Deville).

Das Aluminiumchlorid ist blassgrüngelb, in grösseren Massen grobblättrig, krystallinisch, halbdurchscheinend, wachsartig glänzend. An der Luft raucht es stark unter Ausstossung salzsaurer Dämpfe und zerfliesst rasch durch Anziehung von Feuchtigkeit. In Wasser löst es sich mit starker Wärmeentwickelung auf zu einer klaren Flüssigkeit (die nur, wenn es mit Chlorschwefel verunreinigt ist, vom ausgeschiedenen Schwefel trübe erscheint), und zwar ohne Rückstand.

Es ist schon bei nicht hoher Temperatur flüchtig und sublimirt ohne zu schmelzen, sintert aber da wo es sublimirt, halbgeschmolzen zusammen. Indessen werden grössere Massen plötzlich und stark er-

hitzt, so schmilzt es und kommt gleich darauf ins Kochen. Bei einer zwischen 180° und 185° C. liegenden Temperatur verdichten sich dann die Dämpfe.

In Aether und Alkohol löst sich das Aluminiumchlorid leicht und in Menge unter starker Erhitzung, in Steinöl jedoch kann es unverändert aufbewahrt und darin durch Erhitzen zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit, in welcher geschmolzenes Kalium nicht verändert wird, geschmolzen werden.

Werden die Dämpfe von Chloraluminium über glühendes Kaliumchlorid geleitet, so werden sie mit Begierde davon absorbirt. Es entsteht eine bei gewöhnlicher Rothglühhitze unveränderliche Verbindung. Aehnlich verhält sich Chlornatrium (s. unten).

Das Aluminiumchlorid verbindet sich mit Ammoniakgas, Phosphorwasserstoffgas und Schwefelwasserstoffgas. Salzsäuregas bewirkt keine Veränderung. Bei der Destillation des Chloraluminiums mit trockener Schwefelsäure geht schweflige Säure und Chlorgas über, während schwefelsaure Thonerde zurückbleibt.

Um das wasserhaltige Aluminiumchlorid darzustellen, lässt man das trockene Salz an der Luft zerfliessen, oder löst es in Wasser. Oder man sättigt wässerige Salzsäure mit Thonerdehydrat. Die Lösung verdunstet in einem geheizten Zimmer bei trockener Luft freiwillig oder bei gewöhnlicher Temperatur unter einer Glocke über Schwefelsäure, und liefert regelmässige sechsseitige Säulen mit rhomboëdrischen Endflächen.

Die Krystalle zerfliessen in feuchter Luft sehr schnell; beim Glühen schmelzen sie nicht, zersetzen sich aber, indem alles Chlor als Salzsäure entweicht; es bleibt reine Thonerde zurück, welche die Form der Krystalle beibehält (Bonsdorff).

Natrium-Aluminiumchlorid. Formel: $Al_2Cl_3 + NaCl$. Man erwärmt zu seiner Darstellung gleiche Atome von trockenem Aluminiumchlorid mit geschmolzenem und gepulvertem Chlornatrium (Bunsen). Oder man mengt in einer Porcellanschale bei etwa 200° C. 2 Thle. trockenes Chloraluminium und 1 Thl. trockenes gepulvertes Chlornatrium. Die Verbindung geht bald unter Wärmeentwickelung und Schmelzen vor sich (Deville).

Die Verbindung ist bei höherer Temperatur flüchtig, schmilzt bei 185° C. und eignet sich deshalb am besten zur Reduction des Aluminiums durch den galvanischen Strom (s. Aluminium).

Aluminiumchlorid-Ammoniak. Trockenes Ammoniakgas wird von Aluminiumchlorid unter Wärmeentwickelung absorbirt. Die Verbindung ist ein gelbes Pulver, welches nur unter Verlust von Ammoniak geschmolzen werden kann. Bei seiner Sublimation bleibt das Aluminiumchlorid unzersetzt. H. Rose erhielt drei Verbindungen, die sich durch einen Ammoniakgehalt von 25,7 bis 13 Proc. unterscheiden. Die letztere Verbindung löst sich, wie es scheint, ohne Zersetzung in Wasser, da keine Thonerde dabei abgeschieden wird.

Aluminiumchlorid-Phosphorwasserstoff [1]) wird dargestellt, indem man trockenes Phosphorwasserstoffgas über Aluminiumchlorid leitet. Es ist ein gelbes zusammenhangsloses Pulver, dessen Gehalt an Phosphorwasserstoffgas von 3,6 bis 8,17 Proc. variirt. Mit

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. XXIV, S. 295.

Wasser in Berührung, zerlegt es sich unter Aufbrausen und Entwickelung von zuweilen selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas (H. Rose).

Aluminiumchlorid - Schwefelwasserstoff. In der Kälte wirkt Schwefelwasserstoffgas nicht auf Chloraluminium ein; sublimirt man aber, nach Wöhler [1]), Aluminiumchlorid langsam in einen Strom trockenen Schwefelwasserstoffgases, so erhält man eine Verbindung, die sich theils als durchsichtige weisse, perlmutterglänzende Krystallschuppen darstellt, theils als eine weisse geschmolzene, spröde Masse, die bei versuchter Sublimation Schwefelwasserstoffgas zum Theil wieder aushaucht. In der Luft zerfliesst diese Verbindung unter Abgabe von Schwefelwasserstoffgas, in Wasser löst sie sich mit rascher Entbindung dieses Gases und unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel auf. In wässeriges Ammoniak geworfen, scheidet die Verbindung Thonerde aus, während die Auflösung Salmiak und Schwefelammonium enthält. *G.*

Aluminiumcyanid ist noch nicht dargestellt; Thonerdehydrat löst sich nicht in Cyanwasserstoffsäure; auch durch wechselseitige Zersetzung konnte keine Verbindung erhalten werden. *Fe.*

Aluminiumfluorid: Al_2F_3. Die wasserfreie Verbindung von der angegebenen Zusammensetzung kommt verbunden mit kieselsaurer Thonerde im Topas und im Pyknit (s. d. Art.) vor; rein ist sie erst in neuester Zeit von Brunner (s. S. 617) und von Deville [2]) dargestellt worden. Nach des letzteren Angaben bildet sich Aluminiumfluorid bei der Zersetzung von Fluorkiesel mit Aluminium; behandelt man das Product mit einem Gemenge von Salpetersäure und Flusssäure, so bleibt das Fluoraluminium frei von Kiesel zurück in farblosen Würfeln. Das Aluminiumfluorid kann auch so erhalten werden, dass man reine Thonerde mit überschüssiger Flusssäure übergiesst, die Masse ein trocknet, und dann in einem Rohr von Kohle, welches mit einem Gemenge von Thon und Kuhkoth beschlagen ist, in einem Strom von Wasserstoffgas bei Weissglühhitze sublimirt. Das Fluoraluminium wird so in grossen und stark glänzenden Krystallen erhalten. Das Fluorid kann auch endlich so dargestellt werden, dass man ein Gemenge von Aluminiumoxyd mit Flussspathpulver gemengt in Schiffchen von Kohle bringt, und diese in einem Rohr von Kohle in einem Strom von Chlorwasserstoffgas weissglühend macht, wobei sich das Fluoraluminium wieder sublimirt. Statt Thonerde kann man auch reinen Thon oder Kaolin nehmen.

Das Aluminiumfluorid bildet farblose würfelförmige Krystalle, die oft den Flussspathkrystallen täuschend ähnlich, oft auch treppenförmig wie Kochsalzkrystalle sind. Es ist unlöslich in Wasser und den gewöhnlichen Säuren; selbst kochende Schwefelsäure zerlegt es auch bei längerem Kochen kaum merkbar, und auch ein Gemenge von Salpetersäure und Flusssäure wirkt nicht darauf ein. Es verflüchtigt sich erst bei Weissglühhitze.

Wasserhaltendes Aluminiumfluorid bleibt beim Abdampfen einer Auflösung von Thonerdehydrat in wässeriger Flusssäure in Form

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. XI, S. 151. — [2]) Compt. rend. de l'acad. T. XLII, p. 49; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLIX, p. 79; Pharm. Centralbl. 1856, S. 171.

eines zähen Syrups zurück, der zu einer durchsichtigen gelblichen, dem arabischen Gummi ähnlichen zersprungenen Masse eintrocknet; diese löst sich schneller in heissem als in kaltem Wasser, die Lösung greift das Glas an.

Basisches Aluminiumfluorid bildet sich, beim stärkeren Glühen der vorigen Verbindung, indem Fluorwasserstoff entweicht, oder beim Digeriren von wässerigem Aluminiumfluorid mit Thonerdehydrat; beim Eindampfen dieser Lösung scheidet die basische Verbindung sich als durchscheinende Gallerte ab, welche zu einer gelblichen gummiartigen Masse eintrocknet

Das Aluminiumfluorid bildet mit anderen Metallfluoriden eigenthümliche zum Theil in Wasser lösliche und krystallisirbare Doppelsalze; sie enthalten auf Al_2F_3 theils 1 RF, theils 2 oder 3 RF; sie bilden sich theils direct beim Zusammenbringen der beiden Fluoride, theils beim Digeriren des Metallfluorids RF mit Thonerde.

Ammonium-Aluminiumfluorid wird durch Digestion von Thonerdehydrat mit Fluorammonium erhalten, wobei ein Theil des Ammoniaks entweicht. Es bildet eine durchscheinende der Kieselsäure ähnliche gallertartige Masse, die nach dem Trocknen ein weisses in Wasser lösliches, aber in Ammoniak sowohl wie in Fluorammonium oder bei Gegenwart von Fluoraluminium unlösliches Pulver darstellt. Beim Erhitzen entweicht zuerst Ammoniak, dann saures Fluorammonium, und basisches Aluminiumfluorid bleibt zurück.

Kalium-Aluminiumfluorid, $3KF . Al_2F_3$, scheidet sich als ein gelatinöser, in Wasser schwer löslicher Niederschlag aus, wenn man eine Auflösung von Fluoraluminium in gelöstes Fluorkalium tropft, so dass letzteres im Ueberschuss bleibt. Wenn man umgekehrt Fluorkalium in überschüssiges Fluoraluminium tropft, so fällt die der vorigen im Aeusseren sehr ähnliche Verbindung: $2KF . Al_2F_3$ nieder.

Bemerkenswerth ist das Verhalten des sauren Fluorkaliums gegen Thonerdehydrat. Wird letzteres mit einer verdünnten Auflösung des sauren Fluorkaliums im Ueberschuss digerirt, so entsteht ein auflösliches Salz mit dem den Thonerdesalzen eigenthümlichen Geschmack. Auf Zusatz von mehr Thonerdehydrat fällt zuerst das Doppelsalz $2KF . Al_2F_3$ nieder, und in der Flüssigkeit bleibt neutrales Fluorkalium zurück. Wird alsdann der Niederschlag mit der darüberstehenden Flüssigkeit gekocht, so verwandelt er sich in die andere Verbindung: $3KF . Al_2F_3$. Ist endlich Thonerdehydrat im Ueberschuss vorhanden, so entsteht ein basisches unlösliches Doppelsalz, und die Flüssigkeit wird alkalisch von frei gewordenem Aetzkali.

Kupfer-Aluminiumfluorid, $CuF . Al_2F_3$, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in blass blaugrünen, prismatischen Krystallen. Durch Ammoniak wird aus der Lösung eine Verbindung von Kupferoxyd und Thonerde gefällt, woraus überschüssiges Ammoniak das Kupferoxyd nicht auszuziehen vermag.

Natrium-Aluminiumfluorid: $3NaF . Al_2F_3$. Dieses Fluorid kommt in farblosen durchscheinenden und glänzenden Massen in Grönland vor, von den Mineralogen als Kryolith bezeichnet; nach neueren Angaben [1]) soll es sich dort in Evigtok in Arksut Fjörd in Westgrön-

---

[1]) H. Rose, Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XCVI, S. 152; Bd. XCVIII, S. 511 Pharm. Centralbl. 1855, S. 678; Polytechn. Centralbl. 1856, S. 1338.

land in einem 80 Fuss mächtigen Lager sehr rein finden, so dass es mittelst eines 40 Fuss tief in reinem Kryolith abgeteuften Schachtes, bergmännisch gewonnen, von dort über Kopenhagen in grossen Quantitäten in den Handel gebracht und als „Mineralsoda“ verkauft wird, indem es in Seifensiedereien statt Soda zur Darstellung von (Thonerde haltender) Natronlauge gebraucht wird. Der natürliche Kryolith scheint zuweilen Phosphorsäureverbindungen beigemengt zu enthalten (s. Aluminium, Darstellung, Deville [1]).

Künstlich lässt die Verbindung sich in analoger Weise wie das Kaliumsalz darstellen, indem man geglühte Thonerde mit der nöthigen Menge Fluorwasserstoff-Fluornatrium mengt, und in einem Platintiegel nach und nach zum Schmelzen erhitzt; hierbei entweichen nur sehr wenig Flusssäuredämpfe. Statt saures Fluornatrium anzuwenden, kann man ein Gemenge von Fluornatrium und geglühter Thonerde mit concentrirter wässeriger Flusssäure befeuchten, damit im Platintiegel trocknen und schmelzen.

Deville stellt es auch so dar, dass er 1 Thl. Thonerde mit 3 Thln. trockenem kohlensaurem Natron gemengt, mit Flusssäure übersättigt, dann die Masse eintrocknet und bei Rothglühhitze schmilzt.

Die Verbindung schmilzt bei nicht sehr hoher Temperatur und bildet dann eine sehr durchsichtige und flüssige Masse.

Nickel-Aluminiumfluorid krystallisirt aus einer Mischung der wässerigen, sauren Lösung seiner beiden Bestandtheile in langen apfelgrünen Nadeln, die sich langsam, aber vollkommen in Wasser auflösen.

Zink-Aluminiumfluorid, $ZnF . Al_2F_3$, wird wie das Nickelsalz erhalten, schiesst in langen nadelförmigen, farblosen, in Wasser löslichen Krystallen an. *(H. K.) Fe.*

Aluminiumjodid, bis jetzt unbekannt; es bildet sich nicht beim Glühen von pulverförmigem Aluminium in Joddampf (Wöhler). *G.*

Aluminiumkieselfluorid s. Kieselfluorid.

Aluminiumlegirungen. Die Legirungen des in gewisser Beziehung noch neuen Metalls sind noch wenig bekannt; Calvert und Johnson [2]) haben einige Legirungen von Aluminium mit Eisen und mit Kupfer beschrieben; später ist von den Aluminium-Fabrikanten Tissier und Debray, Rousseau und Morin [3]) darüber Einiges, aber Unvollständiges, mitgetheilt. Im Ganzen lässt sich das Aluminium ziemlich schwer legiren, und eine selbst kleine Menge eines fremden Metalles macht es meistens härter und weniger dehnbar und selbst spröde. In geringer Menge anderen Metallen zugesetzt, macht es diese auch härter.

Antimon kann mit dem Aluminium zusammen geschmolzen werden, ohne dass beide sich legiren.

Blei verhält sich gleich indifferent, so dass sich die geringste Menge dieses Metalls, wenn es mit Aluminium zusammen geschmolzen ist, beim Erkalten wieder absondert und vollständig zu Boden setzt.

Eisen legirt sich dagegen leicht mit Aluminium, so dass die

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XLI, p. 1053. — [2]) Philos. Mag. [4.] Vol. X, p. 240. — [3]) Compt. rend. de l'acad. T. XL, p. 1202; T. XLIII, p. 885; Cosmos Vol. IX, p. 529.

eisernen Stäbe, welche bei der Darstellung des Metalls zum Umrühren der Masse dienen, sich mit einem glänzenden Ueberzug von Aluminiummetall bedecken, und wie verzinnt aussehen.

Ein Gehalt von einigen Procent Eisen im Aluminium macht dieses etwas härter und spröder, aber weniger schmelzbar, so dass man reines Aluminium auf solchem, welches $^1/_{20}$ Eisen enthält, schmelzen kann. Eisenhaltiges Aluminium lässt sich durch Schmelzen mit Salpeter vollständig reinigen, indem hier nur das Eisen oxydirt wird. Eine Legirung von 100 Thln. Eisen mit 12,5 Proc. Aluminium, entsprechend der Formel $AlFe_4$, wenn man sie als chemische Verbindung ansehen will, wird nach Calvert und Johnson erhalten, indem man 8 Aeq. Chloraluminium mit 40 Aeq. Eisenfeile und 8 Aeq. Kalk bis zum Weissglühen erhitzt. Die gleiche Legirung entsteht auch, wenn man den genannten Materialien Kohlenpulver zusetzt und das Gemenge zwei Stunden in starker Rothgluth erhitzt. Die Legirung ist hart, lässt sich schmieden und walzen, rostet aber an feuchter Luft.

Eine Legirung von 100 Thln. Eisen mit 32 Thln. Aluminium, der Formel Al_2Fe_3 entsprechend, wurde bei der zweiten eben angegebenen Darstellungsmethode neben der eisenreicheren Legirung erhalten, und findet sich in dem zusammengeschmolzenen Gemisch von Chloraluminium mit Kohle in silberweissen Körnern von grosser Härte, die nicht in feuchter Luft, ja kaum bei Gegenwart salpetriger Dämpfe rosten; verdünnte Schwefelsäure löst das Eisen auf und lässt das Aluminium zurück.

Man weiss, dass der ostindische Stahl, der sogenannte Wootz, etwas Aluminium (0,02 bis 1,3 Proc. nach Faraday) enthält.

Gold mit $^1/_{100}$ Aluminium versetzt, ist hart, aber dabei sehr dehnbar, und hat die Farbe des grünen Goldes. — 100 Thle. Gold mit 11 Thln. Aluminium ist eine krystallinische spröde weisse Legirung; Gold mit $^1/_{20}$ Aluminium ist weiss und spröde wie Glas.

100 Thle. Aluminium mit 10 Thln. Gold ist etwas härter, aber dabei fast so dehnbar wie reines Aluminium, und sehr politurfähig.

Kupfer verbindet sich besonders leicht mit Aluminium, und diese Legirungen scheinen in mehrfacher Hinsicht Beachtung zu verdienen. Das Aluminium wird durch Zusatz von wenig Kupfer bläulich weiss, weniger hämmerbar, und läuft an der Luft bald schwarz an. Ein kleiner Zusatz von Aluminium macht dagegen das Kupfer härter, und einer schöneren Politur fähig, ohne ihm seine Hämmerbarkeit zu nehmen. Die Farbe dieser Legirungen geht von Weiss bis zur Farbe des rothen Goldes; die gelbe Farbe tritt erst hervor, wenn in 100 Thln. der Legirung mehr als 80 Thle. Kupfer enthalten sind.

Eine Legirung mit 5 Proc. Kupfer ist noch gut hämmerbar; erst bei einem Gehalt von mehr als 10 Proc. verliert sie an Hämmerbarkeit.

100 Thle. Kupfer mit 25 Thln. Aluminium geben eine spröde weisse, dem Spiegelmetall ähnliche Legirung.

100 Thle. Kupfer mit 18 Thln. Aluminium ist eine sehr spröde hellgelbe Legirung.

100 Thle. Kupfer mit 11 Thln. Aluminium ist eine bronzefarbene Legirung, welche sich an der Luft besser hält, als die Kupfer-Zinn-Bronze, und eine etwas grössere Festigkeit hat als diese; sie lässt sich in der Hitze schmieden.

100 Thle. Kupfer mit 10 Thln. Aluminium ist härter als die ge-

wöhnliche französische Münzbronze, es hat nahe die Farbe des hellen Goldes der Bijoutiers, nimmt eine sehr schöne Politur an, und lässt sich so gut fast wie Kupfer bearbeiten.

100 Thle. Kupfer mit 8,5 Thln. Aluminium, entsprechend der Formel $Cu_5 Al$, wird erhalten, wenn ein Gemenge von 20 Aeq. Kupfer, 8 Aeq. Chloraluminium und 10 Aeq. Kalk eine Stunde bei heftiger Hitze geschmolzen wird. In der mit Kupferchlorid bedeckten Masse findet sich die Legirung in Kugeln. Wurde der Kalk beim Schmelzen fortgelassen, so ward eine Legirung erhalten, welche auf 100 Thle. Kupfer 14,5 Thle. Aluminium enthielt, was der Formel $Cu_3 Al$ entsprechen würde.

100 Thle. Kupfer mit 5 oder 5,2 Thln. Aluminium giebt durch Zusammenschmelzen der Metalle eine Legirung, welche etwas weicher ist als die vorhergehende, härter aber als die Legirung der gewöhnlichen Goldmünzen; sie hat die Farbe und den Glanz des reinen Goldes, nimmt eine sehr schöne Politur an, lässt sich gut auswalzen, und unter gewissen Umständen durch Salpetersäure härten.

Natrium legirt sich leicht mit Aluminium, die Legirung oxydirt sich im Wasser schnell unter Zersetzung desselben, was im Anfang der Fabrikation von Aluminium bedeutenden Verlust verursachte, da hier häufig Natrium haltendes Metall erhalten ward.

Nickel verhält sich gegen Aluminium ähnlich wie Eisen, die Legirungen sind hart, zum Theil krystallinisch und spröde.

Platin legirt sich mit Aluminium und giebt damit schmelzbare Legirungen. Durch $^1/_{20}$ Platin verliert das Aluminium seine Hämmerbarkeit, so dass es sich nicht bearbeiten lässt.

Quecksilber hat noch nicht mit dem Aluminium verbunden werden können.

Silber scheint besonders passend dem Aluminium zuzusetzen, die Legirungen sind härter als das reine Erdmetall, aber meist gut zu bearbeiten, und selbst leichter schmelzbar als dieses, so lange auf 1 Thl. Silber wenigstens 2 Thle. Aluminium kommen. Solche Legirungen können daher zum Löthen von Aluminium dienen.

100 Thle. Aluminium mit 3 Thln. Silber wird von Schwefelwasserstoff nicht verändert.

100 Thle. Aluminium mit 5 Thln. Silber hat eine schöne Farbe, lässt sich gut poliren, ist etwa so hart wie Münzsilber (9 Thle. Silber auf 1 Thl. Kupfer) und lässt sich gut aushämmern.

Gleiche Theile Silber und Aluminium geben eine brüchige Legirung.

Wismuth scheint sich mit dem Aluminium nicht in allen Verhältnissen zu legiren. Die Legirungen sind zum Theil sehr leicht schmelzbar, wobei sie sich aber oxydiren.

100 Thle. Aluminium wird durch 1 Thl. Wismuth so spröde, dass es auch bei wiederholtem Anwärmen unter dem Hammer zerbricht.

100 Thle. Aluminium mit 10 Thln. Wismuth ist ein hartes politurfähiges, wenig hämmerbares und nicht streckbares Metall, welches weder von Salpetersäure angegriffen noch von Schwefelwasserstoff geschwärzt wird.

Mit Zink bildet das Aluminium schmelzbare Legirungen, deren

Schmelzpunkt zwischen denen beider Metalle liegt, welche daher als Loth verwendet werden können; sie zerbrechen aber leicht unter dem Hammer.

100 Thle. Aluminium mit 3 Thln. Zink ist ein hartes Metallgemisch, welches eine schöne Politur annimmt.

100 Thle. Zink mit 25 Thln. Aluminium bildet eine spröde feinkörnige Legirung.

100 Thle. Zink mit 10 Thln. Aluminium ist spröde, und sieht wie Zink aus.

Die Legirungen von Zinn mit Aluminium verhalten sich den Zinklegirungen ziemlich ähnlich, sie schmelzen leichter als Aluminium, und können daher auch zum Löthen dieses Metalls gebraucht werden; nur zerspringen sie auch unter dem Hammer wie die Zinklegirungen.

Das Aluminium wird schon durch Zusatz von 1 bis 3 Proc. Zinn spröde und brüchig. Umgekehrt wird das Zinn durch Zusatz von 1 oder 2 Proc. Aluminium härter und fester, ohne spröde zu werden.

Fe.

Aluminiumoxyd, Thonerde, Alaunerde. Formel: Al_2O_3.

Die Thonerde kommt in der Natur im reinen Zustande rhomboëdrisch krystallisirt jedoch nur sparsam vor als farbloser Korund, mit Chromoxyd roth gefärbt als Rubin und, vielleicht mit Kobaltoxydul gefärbt, als blauer Sapphir. Die feinkörnigen derben Varietäten von grauer und bläulicher Farbe führen den Namen Smirgel. Jene Edelsteine besitzen eine dem Diamant zunächst stehende Härte und ein specifisches Gewicht von 3,9 bis 4,0.

Mit Kieselsäure und anderen kieselsauren Salzen verbunden, macht die Thonerde einen sehr grossen Theil unserer festen Erdrinde aus, nämlich als Feldspath, Glimmer und als Thon in den mächtigen Thonablagerungen, welche zu den Porcellan- und Töpferwaaren die ausgedehnteste Benutzung finden, ferner im Thonschiefer, Alaunschiefer und Alaunstein, im letzteren als basisch-schwefelsaure Thonerde. Durch Verwitterung der genannten Gebirgsarten wird sie, mit Kieselsäure verbunden, ziemlich rein ausgeschieden und liefert so das vortrefflichste Material zum Porcellan (Kaolin). Durch denselben Verwitterungsprocess ist sie in die Ackerkrume, in welcher sie einen nie fehlenden Bestandtheil ausmacht, übergegangen.

Künstlich wird die Thonerde rein erhalten beim Verbrennen des pulverförmigen Aluminiums in Sauerstoffgas oder in grösserer Menge, indem man entweder kalifreien Ammoniakalaun (Gay-Lussac) oder reines Thonerdehydrat (s. S. 636) glüht. Im ersten Falle stellt sie eine geschmolzene Masse von der Härte und den übrigen Eigenschaften des Korunds dar, in den anderen ist sie ein weisses, völlig amorphes Pulver, das sich, wenn das Glühen nicht zu heftig war, schwer in Säuren und kaustischen Alkalien löst, gegen welche letztere sie sich wie eine Säure verhält.

Die Thonerde zeigt nämlich, wie die ihr verwandten Körper, Chromoxyd und Kieselsäure, zwei isomere Modificationen, die sich durch ihr Verhalten zu Säuren wesentlich von einander unterscheiden. Wird Thonerdehydrat nur schwach geglüht, so wird die Thonerde in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, löst sich aber noch leicht in concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure, sowie in kochender Kalilauge, aber nicht in Ammoniak. Dies ist die eine Modification. Je

stärker die Glühhitze war und je länger dieselbe angedauert hat, um so mehr sintert sie zusammen, wird specifisch schwerer, und um so schwieriger löslich in Säuren, bis letztere endlich vollkommen ohne Wirkung auf dieselbe sind. Dies ist die zweite Modification, und in dieser als geschmolzene und krystallisirte Thonerde kommt sie in den erwähnten Edelsteinen, Korund, Rubin, Sapphir vor, die deshalb in Säuren absolut unlöslich sind.

Künstlich krystallisirt erhält man diese Modification nach Sénarmont [1]) als sandförmigen Absatz mikroskopischer Krystalle von der Form und den übrigen Eigenschaften des Korunds, wenn man salzsaure Thonerdelösung in einer verschlossenen Röhre auf 350° C. erhitzt. In diesem Falle sind ihr manchmal auch Krystalle von Thonerdehydrat, welche die Eigenschaften des Diaspors zeigen, beigemengt (s. S. 636). Oder nach Ebelmen [2]) erhält man in abgestumpften Rhomboëdern krystallisirte Thonerde von der Härte und den übrigen Eigenschaften des Korunds, neben nadelförmigen Krystallen von borsaurer Thonerde, wenn man eine Mischung von Thonerde und Borax längere Zeit einer angehenden Weissgluth aussetzt. Setzt man dem Borax und der Thonerde noch Kieselsäure, kohlensauren Baryt, kohlensaures Natron oder Kalk zu, so erhält man nur Krystalle von Thonerde, deren specif. Gewicht 4,928 beträgt.

Die Ueberführung dieser Modification in die lösliche kann nur durch Schmelzen derselben mit Kalihydrat in einem Silbertiegel oder durch Glühen mit saurem schwefelsauren Kali erreicht werden.

Nicht zu stark geglühte Thonerde zieht aus feuchter Luft Wasser sehr begierig ein und vermehrt so ihr Gewicht selbst bis zu 15 Proc.; mit Wasser selbst in Berührung, saugt sie sich davon voll, wie ein Schwamm. Einen Theil dieses Wassers hält sie selbst bei starkem Trocknen hartnäckig zurück, so dass eine schwache Rothglühhitze nöthig ist, um die letzten Reste Feuchtigkeit ihr zu entziehen. Beim Glühen in einem Strom Salmiakdampfes verflüchtigt sich nach und nach die Thonerde vollständig als Chloraluminium.

Die Thonerde schmilzt erst in der Flamme des Knallgasgebläses zu einem ruhig fliessenden, aber nicht wie Kieselerde fadenziehenden Glase, das beim Erkalten zu einer krystallinischen, mit Leichtigkeit Quarz und Topas ritzenden Masse erstarrt.

Gaudin [3]) benutzte dieses Verhalten zur Darstellung künstlicher Rubine, indem er mit einem Tropfen einer zweifach-chromsauren Kalilösung befeuchtetes Thonerdehydrat, auf einem Uhrglas ausgebreitet, eintrocknen liess und die dabei entstandenen Risse immer wieder mit frischem Thonerdehydrat ausfüllte. Ein auf diese Weise erhaltenes vollkommen trockenes compactes Stück wird vor der Marcet'schen Lampe heftig geglüht. Zunächst an den Kanten fängt es an zu rubinrothen Kugeln zu schmelzen, die nach dem Erkalten Farbe, Härte, Spaltbarkeit und specif. Gewicht, sowie Zusammensetzung des natürlichen Rubins zeigen.

Auf ähnliche Weise, wie Ebelmen die krystallisirte Thonerde dargestellt hat, hat er noch einige Verbindungen der Thonerde mit anderen Oxyden [4]), die in der Natur ebenfalls krystallirt vorkommen, nach-

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXII, p. 762. — [2]) Annal. de chem. et de phys. [3.] T. XXXIII, p. 34. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIII, S. 234. — [4]) Annal. de chim et de phys. [3.] T. XXXIII, p. 34.

gebildet. Solche Verbindungen, in denen die Thonerde die Rolle einer Säure spielt, haben den Namen Aluminate erhalten.

Aluminiumoxyd-Magnesiumoxyd, Magnesiaaluminat, Thonerde-Magnesia, Magnesia-Spinell, von der Formel $MgO . Al_2O_3$, erhält man in glänzenden Reguläroctaëdern mit abgestumpften Kanten und farblos, wenn man 6 Grm. Thonerde, 2,5 Grm. Magnesia, 1 Grm. kohlensauren Kalk und 6 Grm. Borsäure längere Zeit einer angehenden Weissglühhitze aussetzt; roth gefärbt, wenn man auf 6 Grm. Thonerde, 3 Grm. Magnesia und 6 Grm. Borsäure noch 0,10 bis 0,15 Grm. grünes Chromoxyd anwendet. Schöne blaue Krystalle erhält man, wenn man anstatt Chromoxyd etwas Kobaltoxyd zugiebt. Dieselben besitzen die Härte und das specif. Gewicht (= 4,452) des natürlichen Magnesia-Spinells.

Aluminiumoxyd-Zinkoxyd, Zinkaluminat, Thonerde-Zinkoxyd; Gahnit, Automolith. Formel: $ZnO . Al_2O_3$.

Diese Verbindung erhält man in farblosen Reguläroctaëdern von grösserer als Quarzhärte und einem specif. Gewicht = 4,58, wenn man 6 Grm. Thonerde, 5 Grm. Zinkoxyd und 6 Grm. geschmolzene Borsäure 18 Stunden einer angehenden Weissgluth aussetzt. Wird einer Mischung von 25 Grm. Thonerde, 30 Grm. Zinkoxyd und 35 Grm. Borsäure 1 Grm. zweifach-chromsaures Kali beigegeben, die Masse 5 Tage lang erhitzt, so erhält man nach Behandeln derselben mit schwacher Salzsäure die schönsten rubinrothen Octaëder mit abgestumpften Kanten.

Aluminiumoxyd-Berylliumoxyd, Berylliumaluminat, Thonerde-Beryllerde; Cymophan; Chrysoberyll. Formel: $BeO . Al_2O_3$. Werden 7 Tage lang 12 Grm. Thonerde mit 3,5 Grm. Beryllerde, 10 Grm. kohlensaurem Kalk und 14 Grm. Borsäure einer angehenden Weissgluth ausgesetzt, so findet man nach Behandeln der Masse mit Salpetersäure seidenartige Fasern von borsaurer Thonerde ($3 Al_2O_3 . BO_3$) und durchsichtige, nur schwach grünlich gefärbte Krystalle von der Form des natürlichen Cymophans, einem specif. Gewicht = 3,759 und einer grösseren Härte als die des Topases. Dem Gemenge etwas zweifach-chromsaures Kali zugesetzt, verursacht die Bildung schön dunkelgrüner Krystalle. *G.*

Aluminiumoxydhydrat, Thonerdehydrat; Alaunerdehydrat.

Die Thonerde bildet mit Wasser zwei in Wasser unlösliche Hydrate, die sowohl natürlich krystallisirt vorkommen, als auch künstlich dargestellt werden können, und ein Hydrat, das durch Wasser gelöst wird.

Das erste Hydrat von der Formel $Al_2O_3 . HO$ findet sich natürlich als Diaspor in rhombischen Krystallen, die im Kolben erhitzt, heftig zerknistern und nur wenig, in der Glühhitze aber alles Wasser abgeben. Säuren sind ohne Einwirkung auf dieselben, werden sie aber für sich stark geglüht, so werden sie von ersteren aufgelöst. Ihr specif. Gewicht beträgt 3,3 bis 3,4.

Künstlich erhält man dieses Hydrat und zwar krystallisirt mit allen Eigenschaften des Diaspors nach Sénarmont zugleich mit krystallisirter wasserfreier Thonerde (s. S. 635).

Das zweite Hydrat der Thonerde von der Formel $Al_2O_3 . 3HO$, findet sich als Hydrargillit (Gibbsit) natürlich, in sehr

kleinen farblosen hexagonalen Krystallen, die im Kolben erhitzt viel Wasser geben, vor dem Löthrohr weiss und undurchsichtig werden, sich dabei aufblättern und sehr stark leuchten, ohne zu schmelzen. Ihre Härte ist beträchtlich geringer als die des Diaspors, ihr specif. Gewicht = 2,34 bis 2,39.

Künstliche Krystalle dieses Hydrats erhält man, wenn mit Thonerdehydrat gesättigte Kalilösung an der Luft oder in Flaschen aufbewahrt, längere Zeit stehen bleibt. Es setzen sich schwer lösliche, nach dem Auswaschen kalifreie Krystallkörner ab, die theils eine zusammenhängende Rinde, tkeils warzen- oder knollenförmige Aggregate bilden. Sie verlieren in der Glühhitze ihr Wasser, sind fast ganz unlöslich in kalten concentrirten Säuren, leichter werden sie von kochender concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure aufgenommen (Bonsdorff).

Im amorphen Zustande wird dies Hydrat erhalten, wenn man wässerige Lösungen von salz- oder salpetersaurer Thonerde mit Ammoniak fällt, den gallertartigen Niederschlag gehörig auswäscht und trocknet. Wollte man schwefelsaure Thonerde zur Fällung anwenden, so würde man, mit dem Hydrat gemengt, ein basich-schwefelsaures Thonerdesalz erhalten, das durch Auswaschen nicht entfernt werden kann.

Oder man fällt eisenfreie Alaunlösung oder Lösung von schwefelsaurer Thonerde in der Hitze durch kohlensaures Kali oder kohlensaures Natron, digerirt den Niederschlag längere Zeit mit der Flüssigkeit, filtrirt ihn ab und löst ihn, nachdem er durch Auswaschen von allem anhängenden Fällungsmittel befreit ist, in Salzsäure, aus welcher Lösung nun Ammoniak reines Thonerdehydrat niederschlägt.

Um sich Thonerde zur Darstellung des Chloraluminiums zu verschaffen, benutzt man die im Handel vorkommenden Thonerdeverbindungen, Ammoniakalaun und Kalialaun oder die rohe schwefelsaure Thonerde, den sogenannten concentrirten Alaun (s. S. 399). Erstere Verbindung, die vorzüglich in Frankreich und England im Grossen dargestellt wird, liefert, wie auch der concentrirte Alaun, durch einfaches Glühen Thonerde. Auf diese Weise wird auch, so viel bekannt, diejenige dargestellt, die in den beiden Aluminium-Fabriken Frankreichs verwandt wird. Aus der Lösung des Kalialauns oder der von schwefelsaurer Thonerde schlägt man die Thonerde durch kohlensaures Kali oder kohlensaures Natron in der Hitze nieder, digerirt den erhaltenen Niederschlag längere Zeit mit der Flüssigkeit, damit die möglicherweise mit gefallene basisch-schwefelsaure Thonerde zersetzt wird, und wäscht ihn gut aus. Oder man zersetzt die Alaunlösung durch Chlorbarium nach Liebig (s. S. 625). Ferner ist es, nach Wöhler[1]), vortheilhaft, die rohe schwefelsaure Thonerde mit $^1/_4$ ihres Gewichts trockenen kohlensauren Natrons zu vermischen und das Gemenge zu glühen. Die Masse wird dann mit Wasser ausgezogen und die zurückbleibende Thonerde gut ausgewaschen. Sie darf keine Schwefelsäure enthalten, da aus ihr sich sonst beim Behandeln mit Kohle und Chlor Chlorschwefel bildet.

Nach C. Brunner[2]) erhält man leicht reine Thonerde auf die Weise, dass man durch öfteres Umkrystallisiren vom Eisen so gut als möglich befreiten Alaun in gebrannten Alaun verwandelt, indem man

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIII, S. 422. — [2]) Pogg. Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XCVIII, S. 488.

das Salz soweit erhitzt, dass bereits Dämpfe von Schwefelsäure sich zu erkennen geben. Alsdann wird die Masse zu einem gröblichen Pulver zerstampft und dieses in einem Tiegel während etwa 2 Stunden einer guten Rothglühhitze ausgesetzt. Nach dem Erkalten wird die zusammengesickerte Masse zerrieben und mit Wasser annähernd ausgewaschen. Das so erhaltene Präparat ist nun Thonerde, die noch eine geringe Menge Schwefelsäure als basisches Salz zurückhält. Man trocknet die vollständig gewaschene Masse so weit, dass sie von der Filtrirleinwand abgenommen werden kann, und rührt sie mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron an, die $^1/_{10}$ der Menge des in Arbeit genommenen Alauns, Soda enthält. (Nimmt man mehr, so geht ein Theil der Thonerde damit in Verbindung und beim Auswaschen also verloren.) Das breiartige Gemenge trocknet man ein und setzt es eine Stunde lang einer mässigen Glühhitze aus. Man kocht nun die Masse mit Wasser und wäscht sie vollends aus; der Rückstand ist dann reine, völlig schwefelsäurefreie Thonerde.

Das reine Thonerdehydrat ist farblos, durchsichtig gallertartig, trocknet zu einer bald undurchsichtigen, weissen, zarten, zerreiblichen, bald durchscheinend hellen, zusammenhängenden Masse ein, die an der Zunge und den Lippen stark klebt und mit Wasser zu einem zarten Teige zergeht. Es löst sich leicht in Säuren und verliert in der Glühhitze unter bedeutender Volumverringerung sein Wasser, indem es zu Aluminiumoxyd wird.

Thonerdehydrat besitzt in hohem Grade die Eigenschaft, sich mit Pflanzenfarbstoffen zu den sogenannten Farblacken zu verbinden. Sowohl wenn diese in Lösung mit ihm digerirt werden, schlägt es dieselben auf sich nieder, als auch, wenn Alaunlösung mit der des Pflanzenstoffs gemischt, durch Ammoniak niedergeschlagen wird. Wasser ist nicht im Stande, die Farbstoffe aus dieser Verbindung auszuziehen. Darauf beruht sowohl die fixirende Eigenschaft des Alauns in der Färberei (Beizen, Mordants), als seine Benutzung zu Lackfarben.

Die in Wasser lösliche Modification des Thonerdehydrats von der Formel: $Al_2O_3 . 2HO$ hat W. Crum[1]) mit Hülfe der essigsauren Thonerde dargestellt. Nach ihm wird dabei auf folgende Weise verfahren: Man vermischt concentrirte Lösungen von, durch Umkrystallisiren gereinigter, schwefelsaurer Thonerde und essigsaurem Bleioxyd, indem man durch Abkühlen des Gefässes dafür sorgt, dass die Temperatur der Mischung niedrig bleibe, filtrirt, behandelt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, um das Blei des gelösten schwefelsauren Bleioxyds niederzuschlagen, und dann mit essigsaurem Baryt, um die Schwefelsäure zu fällen.

Die concentrirte abfiltrirte Lösung von essigsaurer Thonerde wird erhitzt, wodurch sich dieselbe rasch als zweifach-essigsaure Thonerde mit 2 Aeq. Wasser niederschlägt. Man löst nun 24 Thle. dieses Niederschlags in 15 Thln. rectificirter Schwefelsäure und 40 Thln. Wasser, verdünnt noch mit 80 Thln. Wasser und setzt zur Ausfällung der Schwefelsäure etwa 44 Thle. kohlensaures Bleioxyd zu. Durch die filtrirte Flüssigkeit leitet man wieder bis zur vollständigen Ausfällung des Bleies Schwefelwasserstoff und setzt dann essigsauren Baryt zu, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Durch halbstündiges Umrüh-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIX, S. 168.

ren in einem offenen Gefässe wird die Flüssigkeit vom überschüssigen Schwefelwasserstoff befreit und nun filtrirt. Eine solche Lösung, die ungefähr 5 Proc. Thonerde enthält, wird nun so weit verdünnt, dass auf 200 Thle. Wasser nur 1 Thl. Thonerde kommt, dann in einem verschlossenen Gefäss bis an den Hals des letzteren in siedendes Wasser eingetaucht und darin während 10 Tagen und Nächten ununterbrochen gelassen. Sie hat dann den adstringirenden Alaungeschmack fast gänzlich verloren und dafür den nach Essigsäure angenommen. Man bringt dieselbe nun, nachdem man sie soweit verdünnt hat, dass auf 400 Thle. Wasser nur noch 1 Thl. Thonerde kommt, in einem weiten flachen Gefäss zum Kochen und setzt dies so lange fort, indem man das verdampfende Wasser immer wieder ersetzt, bis die Flüssigkeit aufhört auf Lackmus zu reagiren.

Die so erhaltene Flüssigkeit, welche eine Lösung von Thonerde in Wasser ist, ist fast ebenso durchsichtig und klar, als vor dem Vertreiben der Säure. Bei längerem Kochen und namentlich, wenn sie concentrirter wird, nimmt sie immer mehr gummiartige Consistenz an, welche Eigenschaft ihr durch Zusatz von Essigsäure wieder theilweise genommen werden kann.

Sie ist gänzlich geschmacklos. 1 Thl. Schwefelsäure (SO_3) in 1000 Thln. Wasser zu 8000 Thln. der Lösung, welche 20 Thle. Thonerde enthält, gesetzt, verwandelt das Ganze in eine feste durchsichtige Gallerte, in welcher fast alle Schwefelsäure enthalten ist (etwa 1 Aeq. SO_3 auf 15 Aeq. Al_2O_3). Ein Atomgewicht Citronensäure coagulirt ebenso wirksam wie 3 At. Schwefelsäure, 1 At. Weinsäure wie 2 At. Schwefelsäure; aber es sind 2 At. Oxalsäure nöthig, um dieselbe Einwirkung wie 1 At. Schwefelsäure auszuüben, und von Salpetersäure oder Salzsäure nicht weniger als 300 Aequivalente.

Eine Coagulation in dieser Thonerdeauflösung bringen ferner hervor: Chromsäure, Molybdänsäure, Traubensäure, Korksäure, Salicylsäure, Benzoësäure, Gallussäure, Milchsäure, Zimmtsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Kohlenstickstoffsäure, Camphersäure, Harnsäure, Meconsäure und Hemipinsäure.

Nicht coagulirend wirken, wenigstens wenn nur mässig concentrirt: Essigsäure, Ameisensäure, Borsäure, arsenige Säure, Cyanursäure, Pyromekonsäure und Opiansäure.

1 Thl. Kali in 1000 Thln. Wasser coagulirt 9000 Thle. der Lösung; Ammoniak und Kalk wirken gleich kräftig. Durch Sättigung des Alkalis mit Salzsäure oder Essigsäure wird das hervorgebrachte Coagulum theilweise wieder aufgelöst. Eine siedende Lösung von Kali oder Natron löst zwar die Gallerte, verwandelt sie aber in die gewöhnliche Modification der Thonerde.

Concentrirte Schwefelsäure und concentrirte Salzsäure, obgleich letztere schwieriger, lösen das Coagulum zu den gewöhnlichen Thonerdesalzen.

Von essigsauren Salzen müssen grosse Mengen zugesetzt werden, ehe Fällung eintritt; der Niederschlag ist nach dem Auspressen wieder in Wasser löslich und von Neuem durch erstere fällbar.

Ebenso schwierig coaguliren salpetersaure und chlorsaure Salze, rasch indess die schwefelsauren Salze von Natron, Magnesia und Kalk.

Sogar der Speichel des Mundes wirkt schnell coagulirend.

Noch ist zu bemerken, dass eine durch Digeriren so veränderte

Lösung von essigsaurer Thonerde nicht mehr als Beizmittel dienen kann, da Farbstoffe darin nur ein durchsichtiges Coagulum bewirken.
G.

Aluminiumoxydsalze, Thonerdesalze. Die Thonerde ist wie alle Oxyde, welche die Zusammensetzung R_2O_3 haben, eine schwache Base; und sie verbindet sich nicht nur mit Säuren, sondern auch mit stärkeren Basen zu eigenthümlichen Salzen. In den letzteren Verbindungen übernimmt dann die Thonerde die Rolle der Säure oder des elektronegativen Bestandtheils, und der Sauerstoff derselben beträgt in der Regel das Dreifache von dem der Base RO. Solche Verbindungen werden im Allgemeinen als Aluminate bezeichnet; mehrere derselben kommen krystallisirt im Mineralreich vor, das Zinkaluminat wird von den Mineralogen als Gahnit, das Magnesiaaluminat als Spinell bezeichnet (S. 636). Die Aluminate sind meistens in Wasser unlöslich, aber sie werden zum Theil zerlegt durch Säuren. Die Aluminate von Kali und Natron sind in Wasser löslich und werden leicht durch Säuren zersetzt.

Die Thonerde bildet mit Säuren die eigentlichen Thonerdesalze; die neutralen Verbindungen enthalten auf 1 At. Basis 3 At. Säure. Die löslichen Salze zeigen sämmtlich einen eigenthümlichen zusammenziehenden säuerlichen, dabei aber auch etwas süsslichen Geschmack. Das Aluminiumoxyd hebt aber, indem es sich mit Säuren verbindet, die saure Reaction, namentlich der stärkeren, nur sehr unvollständig auf, so dass auch die neutralen Salze noch stark sauer reagiren, und zum Theil wie freie Säuren wirken. So löst die neutrale schwefelsaure Thonerde metallisches Eisen so leicht wie freie wässerige Schwefelsäure. Mit schwächeren Säuren verbindet die Thonerde sich gar nicht, so namentlich nicht mit der Kohlensäure, oder sie giebt damit wenigstens sehr unbeständige leicht zerlegbare Verbindungen.

Die Thonerde hat grosse Neigung, basische Salze zu bilden. Manche Thonerdesalze, namentlich die der schwächeren Säuren, werden daher leicht zersetzt, besonders im verdünnten Zustande, durch Einwirkung des überschüssigen Wassers, sowie durch Flächenanziehung fester Körper, so der Gewebefasern, des Papiers u. dergl.; dabei entsteht unlösliches basisches Salz, indem ein Theil Säure frei wird, welche letztere natürlich einen Theil des Salzes vor Zersetzung schützt und gelöst hält; hierauf beruht die Anwendung der Thonerdesalze als Beizmittel (s. Alaunbeize), und zur Darstellung von reinem Thonerdehydrat, welches frei von basischem Salz sein soll, fällt man deshalb Chloraluminium oder salpetersaure Thonerde mit überschüssigem Ammoniak.

Die neutralen Thonerdesalze sind nur zum Theil in Wasser löslich; die meisten in der Natur vorkommenden in Wasser unlöslichen Thonerdesalze, namentlich die Thonerdesilicate und ihre Doppelverbindungen sind auch in Säuren unlöslich, und werden meistens dadurch nur schwierig zersetzt; durch Zusammenschmelzen mit reinem oder kohlensaurem Alkali, Kali, Natron, Kalk u. s. w. werden sie aufgeschlossen und dann durch die gewöhnlichen Säuren leicht gelöst. Charakteristisch ist die Eigenschaft der schwefelsauren Thonerde, sich mit den schwefelsauren Alkalien unter Aufnahme von Krystallwasser zu Doppelsalzen, den Alaunen, zu verbinden, Salze, welche sehr beständig

sind, und sich auszeichnen durch die Leichtigkeit zu krystallisiren, wobei sie regelmässige Octaëder bilden (s. Alaune).

Die basischen Salze sind meistens in Wasser unlöslich, lösen sich aber in überschüssigen Säuren.

Die unlöslichen Thonerdesalze bilden, auf nassem Wege dargestellt, im frischen Zustande weisse, meist gallertartige voluminöse Niederschläge, welche nach dem Trocknen amorphe, meist hornartige Massen bilden; im hydratischen Zustande und nach dem Trocknen an der Luft lösen sie sich in Salzsäure und Salpetersäure auf; durch stärkeres Erhitzen werden sie schwieriger löslich.

Die Thonerdesalze, welche flüchtige Säuren enthalten, selbst die schwefelsaure Thonerde, verlieren beim Glühen die Säure vollständig und hinterlassen reine Thonerde.

Wird die alkalische Lösung der Thonerde mit einem Ammoniaksalz gekocht, so scheidet sich Thonerdehydrat unter Entwickelung von Ammoniak ab. Reines Ammoniak fällt das Hydrat, welches sich im Ueberschuss des flüchtigen Alkalis kaum löst; die Gegenwart von Salmiak macht es ganz unlöslich (Unterschied von Magnesia).

Die kohlensauren Alkalien fällen aus den Thonerdesalzen unter Entweichen von Kohlensäure Thonerdehydrat, kein kohlensaures Salz; der Niederschlag löst sich nicht in dem kohlensauren Alkali, auch nicht in kohlensaurem Ammoniak.

Auch kohlensaurer Baryt fällt die Thonerde wie das Eisenoxyd schon in der Kälte vollständig.

Schwefelwasserstoff fällt die Salze nicht, Schwefelammonium schlägt daraus unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff Thonerdehydrat nieder. Phosphorsaures Natron giebt mit den Salzen einen gelatinösen Niederschlag von phosphorsaurer Thonerde, die sich nicht im Uebermaass von phosphorsaurem Natron, aber leicht in reinem Alkali löst, wie Thonerdehydrat, und wie dieses aus der alkalischen Lösung durch Salmiak wieder als phosphorsaures Salz gefällt wird.

Oxalsäure und oxalsaure Salze fällen die Thonerde nicht, und auch Ferridcyankalium fällen die Salze nicht; auf Zusatz von Ferrocyankalium entsteht erst nach einiger Zeit ein Niederschlag, der lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt.

Reine Thonerde wie die Thonerdesalze, mit einem Tropfen salpetersaurem Kobaltoxydul befeuchtet, nehmen, vor dem Löthrohr erhitzt, eine schön blaue Färbung an, welche bei Kerzenlicht schmutzig violett erscheint. Manche Oxyde, besonders Eisenoxyd, verhindern jedoch die Bildung der Farbe, oder lassen sie wenigstens minder rein erscheinen. *(H. K.) Fe.*

Aluminiumrhodanid, Aluminiumsulfocyanid. Durch Behandlung von Thonerdehydrat mit Schwefelcyanwasserstoffsäure entsteht ein in Wasser lösliches Salz, welches sich beim Abdampfen zersetzt, indem Schwefelcyanwasserstoffsäure verdunstet, und Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure sich an den Wänden des Gefässes absetzt. Aus der rückständigen Salzmasse zieht Wasser noch einen Theil des unzersetzten Salzes aus. Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure und ein basisches Salz bleiben ungelöst. *(H. K.) Fe.*

Aluminiumseleniuret bildet sich, wenn Aluminium in Selendampf erhitzt wird, unter Feuererscheinung; es ist ein schwarzes Pulver; durch den Strich erhält es einen dunkeln Metallglanz; durch Wasser oder Feuchtigkeit zersetzt es sich sehr leicht unter Bildung von Aluminiumoxyd und Selenwasserstoff. *Fe.*

Aluminiumsulfuret. Seine Zusammensetzung ist Al_2F_3. Das Schwefelaluminium lässt sich aus Thonerde weder durch Glühen mit Schwefel, noch aus den Thonerdesalzen auf nassem Wege durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium erhalten. Wird Schwefel mit Aluminium zusammen erhitzt, so brennt der Schwefel ab, ohne sich mit dem Metall zu verbinden. Wird dagegen das metallische Aluminium im Schwefeldampf erhitzt, oder Schwefel auf glühendes Aluminium geworfen, so bildet sich hier das Sulfuret unter Feuererscheinung.

Nach Frémy [1]) wird das Schwefelaluminium so dargestellt, dass man geglühte Thonerde, ohne sie mit Kohle zu mengen, in einem Nachen von Kohle in einem Porcellanrohr in einem Strom von trockenem Schwefelkohlenstoffdampf zum Weissglühen erhitzt.

Das Aluminiumsulfuret aus Aluminium dargestellt, bildet eine schwarze zusammengesinterte halbmetallische Masse, welche unter dem Polirstahl eisenschwarzen Metallglanz annimmt. Frémy erhielt es als glasige geschmolzene Masse. Es ist nicht flüchtig. In der Rothglühhitze zersetzt es sich bei der Einwirkung von Wasserdampf in Schwefelwasserstoff und Thonerde, welche in kleinen durchsichtigen Körnern von der Härte des Korunds zurückbleibt. Ebenso wird es in der Kälte durch Wasser sogleich zersetzt unter lebhafter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Thonerdehydrat, welches sich in Säuren sehr leicht löst.

Auch an der Luft zersetzt das Schwefelaluminium sich bald in ähnlicher Weise, es schwillt auf und zerfällt zu einem grauweissen Pulver. *(H. K.) Fe.*

Alumium, syn. mit Aluminium.

Alumocalcit, ein seinem Aussehen nach opalartiges Mineral, von Eibenstock im sächsischen Erzgebirge; nach Kersten bestehend aus 86,6 Kieselerde, 6,25 Kalk, 2,23 Thonerde und 4,0 Wasser. Es ist kaum härter als Talk und hat ein specif. Gewicht von 2,1 bis 2,2. Dürfte wohl nichts als ein Zersetzungsrest sein. *Th. S.*

Alumsäure. So wollte Kastner die Thonerde bezeichnen, wenn sie in Verbindungen als elektronegativer Bestandtheil auftritt (s. Aluminiumoxyd).

Alunit s. Alaunstein.

Alunogen hat man die natürlich vorkommende neutrale schwefelsaure Thonerde, $Al_2O_3 . 3 SO_3 + 18 HO$, genannt.

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXVI, p. 178; Annal. de chim. et phys. [3.] T. XXXVIII, p. 312; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIX, S. 11.

Amabrophenese, syn. Bromanilin
Amabrophenise, syn. Bibromanilin
Amabrophenose, syn. Tribromanilin
Amachlobrophenose, syn. Chlorobibromanilin
Amachlophenese, syn. Chloranilin
Amachlophenise, syn. Bichloranilin
Amachlophenose, syn. Trichloranilin
} s. Anilin.

Amalgam, natürliches, s. S. 650.

Amalgam (Name arabischen Ursprungs), Quickbrei, heisst jede Verbindung oder Legirung des Quecksilbers mit anderen Metallen. Man hat die meisten Metalle schon mit Quecksilber verbunden und hat Grund anzunehmen, sie seien sämmtlich fähig, Verbindungen mit demselben einzugehen. Dass diese Fähigkeit aber nicht allen Metallen in gleichem Grade zukommt, lernt man aus den bisherigen Erfahrungen, die man an jenen gemacht hat, von welchen es gelungen ist, Amalgame herzustellen.

Die Mittel der Vereinigung von Metallen mit Quecksilber sind:

Unmittelbares Zusammenbringen beider Körper, und zwar in gewöhnlicher Temperatur oder unter Erwärmung, das zu amalgamirende Metall im starren, zuweilen pulverförmigen Zustande oder geschmolzen. Wesentlich bei diesem Verfahren ist die vollständige Befreiung der Oberfläche der zu amalgamirenden Metalle von Oxyd oder anderen die Berührung hemmenden Verbindungen.

Zusammenbringen verschiedener Metallsalze in Lösung mit metallischem Quecksilber, das zum Theil in Lösung geht, zum Theil mit dem gefällten Metalle sich verbindet.

Zusammenbringen von gewissen Metallsalzlösungen mit Amalgamen z. B. Natriumamalgam, unter Bildung von Natronsalz, und Amalgam mit dem Metalle, das sich in Lösung befand.

Einlegen gewisser Metalle in Quecksilbersalzlösungen.

Zusammenbringen eines Metalles mit Quecksilber und gleichzeitig mit einer verdünnten Mineralsäure, z. B. Quecksilber, Zink und verdünnte Schwefelsäure; der Vorgang hierbei wird auch galvanisch erklärt.

Man hat viele der hierher gehörenden Verbindungen in jüngerer Zeit dargestellt, welche man an der constanten Zusammensetzung nach stöchiometrischen Verhältnissen als wahre chemische Verbindungen erkannt hat, während der Name Amalgam ganz allgemein Anwendung findet auf beliebige Mischungen anderer Metalle mit Quecksilber, von welchen vielleicht in der Mehrzahl der Fälle angenommen werden darf, sie seien Auflösungen der chemischen Verbindung der zwei Metalle in überschüssigem Quecksilber. So namentlich von den flüssigen oder teigartigen Quecksilberlegirungen, die das eigenthümliche Verhalten zeigen, dass sie, durch Leder gepresst, eine flüssige Masse durchlassen, die nur wenig anderes Metall ausser Quecksilber enthält, während die starre Legirung, und zwar häufig in constantem Verhältnisse, zurückbleibt.

Die Amalgame haben zum Theil Verwendung: einige dienen zum Einreiben der Reibkissen bei Elektrisirmaschinen (s. Zinkamalgam) manche sind für zahnärztliche Zwecke verwendet, besonders zum Plombiren (Zinn-Kadmiumamalgam, Kupferamalgam, Zinn-Gold-Silberamalgam); das Zinnamalgam dient zum Belegen der Spiegel.

Nachfolgend werden die besser gekannten oder technisch brauchbaren Amalgame mit ihren Eigenschaften und der Art und Weise, wie sie herstellbar sind, aufgezählt werden.

Aluminiumamalgam. Klauer fand dass Kaliumamalgam auf festen Alaun gebracht diesen zersetze unter Aufnahme von viel Aluminium; Böttger gelang die Darstellung auf diese Weise nicht; nach Deville's Angabe lässt sich das metallische Aluminium auch nicht amalgamiren.

Ammoniumamalgam ist die Verbindung von Quecksilber mit dem hypothetischen Körper Ammonium NH_4 (s. Ammonium), die von Berzelius, Pontin und v. Seebek fast gleichzeitig entdeckt wurde. Ihre Darstellung ist auf verschiedene Weise möglich. 1) Auf galvanischem Wege ist es zu gewinnen durch Einschaltung eines Gefässes mit starkem Aetzammoniak in den Kreis einer Voltaischen Säule, deren negativer Poldraht in Quecksilber taucht, das sich in dem flüssigen Ammoniak befindet. Es wird hierbei am positiven Pol Sauerstoff frei. 2) Kann man auch festen Salmiak, kohlensaures oder schwefelsaures Ammoniak auf eine Metallplatte bringen, die an das Ende des positiven Leitungsdrahtes einer Voltaischen Säule befestigt ist, in ein in das Salz gebohrtes kleines Grübchen einen Tropfen Quecksilber bringen und in diesen den negativen Leitungsdraht eintauchen. Oder 3) bringt man Kalium-, Natrium- oder Bariumamalgam, nach Böttger[1]) am besten Natriumamalgam von 1 Proc. Natriumgehalt (s. dessen Bereitung bei Natriumamalgam), mit Salmiaklösung oder mit festem etwas angefeuchteten Salmiak zusammen, wobei sich Chlornatrium und ein noch etwas Natrium haltendes Ammoniumamalgam bildet.

Das Quecksilber schwillt durch Aufnahme des Ammonium zu seinem 5-, nach Einigen sogar zu seinem 20fachen Volumen an. Das mit Ammonium gesättigte Amalgam ist eine eisenschwarze, schaumige Masse, leichter als Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur ist es weich, butterartig, wird aber durch sehr starke Abkühlung in einem Bade von Aether und fester Kohlensäure zu einer spröden dunkelgrauen Masse von etwas glänzendem Bruche. Das durch Voltaische Zerlegung erhaltene ist oft krystallinisch dendritisch.

Das Ammoniumamalgam ist sehr wenig beständig, es zerfällt, sich selbst überlassen, bald in flüssiges Quecksilber und in ein Gemenge von 1 Vol. Wasserstoffgas und 2 Vol. Ammoniakgas. Das etwas natriumhaltige hält sich etwas länger, das durch Frieren erstarrte wenigstens so lange, als es starr ist, bei — 29°C. aber beginnt schon die Zersetzung. Das Verhältniss vom Quecksilber zum Ammonium soll nach Davy 753 Aeq. des ersteren gegen 1 Aeq. des letzteren entsprechen. Gay-Lussac fand solches, das mit Kalium dargestellt war, zusammengesetzt aus 1 Gewichtstheil Stickstoff und Wasserstoff auf 1800 Gewichtstheile Quecksilber.

Antimonamalgam soll sich durch Zusammenbringen von 3 Thln.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. I, S. 302 und Bd. III, S. 281.

erhitztem Quecksilber mit 1 Thl. geschmolzenem Antimon und Reiben als eine weiche, an der Luft oder im Wasser das Antimon wieder verlierende Masse erhalten lassen, oder wenn man 2 Thl. Antimon mit Salzsäure abreibe und allmälig 1 Thl. Quecksilber zutröpfele.

Arsenamalgam. Bergmann will beobachtet haben, dass durch Erhitzen von Arsen und Quecksilber und Umrühren sich eine Verbindung erhalten lasse, die auf 5 Thle. Quecksilber 1 Thl. Arsenik enthalte, deren Eigenschaften er übrigens nicht angiebt.

Bariumamalgam lässt sich auf galvanischem Wege darstellen, einfacher aber vielleicht nach Böttger's [1]) Weise, der in gesättigte Chlorbariumlösung (salpetersaurer Baryt erschien unbrauchbar hierzu) Natriumamalgam (von 1 Proc. Natrium) bringt und schnell daraus wieder entfernt, sobald die Zerlegung (was unter merklichem Aufblähen der Masse geschieht) fertig gebildet ist, und das Amalgam unter Steinöl aufbewahrt. Es stellt in diesem Zustande einen weichen Brei dar, in welchem sich sandähnliche Körner fühlen lassen. Es zerfällt bald an der Luft kohlensauren Baryt bildend, und unter Wasser Wasserstoffgas entwickelnd und Barytwasser erzeugend.

Bleiamalgam wird erhalten durch directes Zusammenbringen der beiden Metalle. Ein Bleistreif heberartig über den Rand eines Glases gelegt, auf dessen Boden sich Quecksilber befindet, wird seiner ganzen Länge nach zu Amalgam und lässt an dem herausragenden Theil Quecksilbertropfen herabfallen. Das Natriumamalgam wird nach Böttger unter einer concentrirten Bleizuckerlösung in Bleiamalgam umgewandelt. Nach Kupffer giebt:

1 Vol. Blei u. 2 Vol. Quecksilber ein Gemisch von 12,8650 sp. Gw. bei 17°C.
1 „ „ „ 3 „ „ „ „ „ 13,0397 „ „ „ „
1 „ „ „ 4 „ „ „ „ „ 13,1581 „ „ „ „

woraus geschlossen werden muss, dass Verdichtung bei der Vereinigung der beiden Metalle stattfindet.

Durch Abpressen des flüssigen Theiles des Quecksilber-Bleigemisches durch Leder erhält man ein festes, zinnweisses, krystallinisch-körniges, pulverisirbares und bei mässiger Wärme schmelzbares Amalgam. Die Krystalle sollen 2 Thle. Blei auf 3 Thl. Quecksilber enthalten. Crookewitt untersuchte ein festes, etwas bläulich aussehendes Bleiamalgam, das aus gleichen Atomen der beiden Metalle bestand und ein specif. Gewicht von 11,930 hatte. (Die Temperatur, bei der das specif. Gewicht bestimmt wurde, ist nicht angegeben, es scheint aber hier die Beobachtung von Kupffer, Verdichtung der Mischung, nicht zuzutreffen oder ein Beobachtungsfehler zu walten.)

Durch Schütteln mit Luft (zumal feuchter) bildet sich ein schwarzes Pulver, nach Berzelius ein Gemenge von Bleiamalgam mit Bleisuboxyd.

Blei-Antimonamalgam. Ein aus diesen Metallen bestehendes Gemisch, das von Wetterstädt Marinemetall genannt und zu Seeschiffbeschlag empfohlen wird, hatte ein specif. Gewicht von 11,204 und bestand aus 94,4 Proc. Blei, 4,3 Proc. Antimon und 1,3 Proc. Quecksilber; ein anderes hatte ein specif. Gewicht von 11,053, hielt etwas mehr Antimon und etwas über 0,75 Proc. Quecksilber.

Calciumamalgam wird aus Kalkhydrat und Quecksilber mit-

[1]) a. a. O.

telst einer starken Voltaischen Batterie gebildet, und soll auch aus Chlorcalcium (nach Klauer; Böttger ist es nicht gelungen) mittelst Kalium- oder Natriumamalgam, ähnlich wie die beiden vorhergehenden Amalgame, darstellbar sein. Seine Eigenschaften sind noch minder bekannt, als die jener.

Eisenamalgam. Das Natriumamalgam mit 1 Proc. Natriumgehalt wird in eine vollkommen gesättigte klare Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul gebracht; es bildet sich unter Wasserstoffentwickelung nach wenig Minuten schon ein dickflüssiges Amalgam, das in kleine Kügelchen vertheilt dem Magnete folgt, beim Destilliren Eisen zurücklässt, und unter Umrühren auf einem Uhrglase vorsichtig erhitzt die Erscheinung des mit starkleuchtenden Funken verbrennenden Eisens zeigt (Böttger). Zinkamalgam von 50 Proc. Zinkgehalt mit Eisenchlorürlösung zusammengerieben, liefert zuerst ein Gemenge von feinvertheiltem Eisen und Quecksilber, das durch Kneten zu einem völligen Amalgame wird (Alkan).

Nach Damour bildet sich aus Eisenchlorürlösung mit Zinkamalgam kein Eisenamalgam. Joule stellte dasselbe durch Elektrolyse von Eisensalzen, wobei Quecksilber das negative Polende bildete, dar, und fand es zusammengesetzt nach der Formel $FeHg$.

Goldamalgam. Das Gold verbindet sich mit dem Quecksilber leicht bei gewöhnlicher Temperatur, schneller aber, wenn es dünngewalzt, zum Glühen erhitzt in heisses Quecksilber geworfen wird. Das mittelst Eisenvitriol aus Goldlösung niedergeschlagene Gold löst sich in Quecksilber, das man auf 120° C. erhitzt hat, leicht auf.

Die Verbindung von 6 Thln. Quecksilber auf 1 Thl. Gold *soll in* vierseitigen Säulen, die in der Wärme schmelzbar sind, *krystallisiren* und gelbweiss von Farbe sein. Ein Amalgam, von welchem das überschüssige Quecksilber durch Leder abgepresst wurde, ist, nach Crookewitt[1]), hart, perlglänzend und von feinem krystallinischen Bruche. Sein specif. Gewicht ist 15,412 bei 10° C. Die Zusammensetzung desselben fand Crookewitt = 1 At. Gold auf 2 At. Quecksilber.

Das Goldamalgam spielt eine wichtige Rolle bei der Feuervergoldung (siehe Vergoldung).

Iridiumamalgam. Concentrirte Lösung von Iridium-Natriumchlorid wird durch Natriumamalgam mit grosser Heftigkeit zerlegt, ein Iridiumamalgam im dickflüssigen Zustande bildend.

Kadmiumamalgam. Die beiden Metalle lassen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit einander vereinigen, besser geht die Verbindung in der Wärme vor sich. Stromeyer analysirte eine krystallinisch körnige Legirung, die in Octaëdern anschiesst, hart, brüchig, specifisch schwerer als Quecksilber, bei 75° C. schmelzbar und nach der Formel Hg_2Cd zusammengesetzt ist. Crookewitt[2]) verband durch Eintauchen von Cadmium in erwärmtes Quecksilber die beiden Metalle. Das nach Abpressen des Quecksilbers bleibende Amalgam war dem Silberamalgam ähnlich, nur härter, hatte ein specif. Gewicht von 12,6 bis 12,636 und entsprach der Zusammensetzung Hg_5Cd_2.

Kaliumamalgam. Man erhält es durch directe Vereinigung beider Metalle in gewöhnlicher Temperatur, auch lässt es sich erhal-

---

[1]) Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. LXVIII, S. 289. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 289.

ten auf galvanischem Wege durch Eintauchen des negativen Leitungsdrahtes einer starken Voltaischen Batterie in einen Quecksilbertropfen, der mit Aetzkalilauge übergossen ist, worin sich etwas festes Kalihydrat befindet, in das der positive Pol eintaucht.

Das Kaliumamalgam ist je nach dem Verhältnisse der beiden Metalle fest oder flüssig, die Angaben über die Gränze des Festwerdens bei Zunahme des Quecksilbers weichen sehr von einander ab. Nach H. Davy ist dasjenige, das auf 1 Thl. Kalium mehr als 70, nach Gay-Lussac und Thenard, das mehr als 140 Thle. Quecksilber enthält, flüssig, nach Böttger das mit 200 Thln. Quecksilbergehalt auf 1 Thl. Kalium erst dickflüssig. Das feste Kaliumamalgam ist oft sehr hart und soll, nach Berzelius und Pontin, in Würfeln krystallisiren. Bei geringem Erwärmen schmilzt es; schon unter der Glühhitze verliert es sein Quecksilber. An der Luft und unter Wasser zersetzt es sich, im letzteren Falle unter Wasserstoffgasentwickelung und unter Bildung von Aetzkali. An Eisen, Platin und andere Metalle giebt es Quecksilber ab, diese amalgamirend.

Kobaltamalgam bildet sich, nach Böttger, nicht leicht durch Zusammenbringen einer gesättigten Chlorkobaltlösung mit Natriumamalgam, indem sich viel des Kobalts als Oxydul abscheidet. Das kobaltarme Amalgam folgt dem Magnete (?), wenn es durch Erhitzen von einem Theile des Quecksilbers befreit ist. Damour bereitet zuerst ein Zinkamalgam aus 5 Thln. Quecksilber auf 1 Thl. Zink und bringt dies unter eine saure, mit Ammoniak übersättigte Lösung von Kobaltchlorür in luftleerem Wasser, giesst nach einigen Tagen die Flüssigkeit ab und ersetzt sie durch neue Portionen, bis keine Gasentwickelung mehr erfolgt. Durch verdünnte Schwefelsäure wird zurückgebliebenes Zink entzogen. Das Amalgam ist silberweiss, matt und selbst zinkhaltig, dem Magnete folgend, an der Luft bedeckt es sich mit schwarzem pulverigen oxydirten Kobalt.

Kupferamalgam. Man erhält das Amalgam auf verschiedenen Wegen. Natriumamalgam zerlegt eine concentrirte Lösung von Kupfervitriol; Zinkamalgam soll nach Damour unter Kupferlösung, die mit Ammoniak übersättigt ist, Kupferamalgam bilden, das weisse Verzweigungen zeige; elektrolytisch erhält man es durch Eintauchen des negativen Leitungsdrahtes in Quecksilber, das sich unter Kupfervitriollösung befindet, in die der positive Draht eintaucht.

Leicht erhält man es, nach Berzelius, durch Anquicken mittelst Zink gefällten, oder aus Oxyd durch Reduction erhaltenen, pulverigen, metallischen Kupfers mit Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul und Anreiben mit der dreifach grösseren Menge Quecksilber, als man Kupferpulver genommen hatte.

Joule hat ein Amalgam CuHg auf galvanischem Wege dargestellt.

Ein Kupferamalgam, das sich im Handel findet und den Pariser Zahnärzten zum Plombiren der Zähne diente, wurde von M. Pettenkofer untersucht und bestand aus nahe 30 Thln. Kupfer auf 70 Thle. Quecksilber. Man erhält es von dieser Zusammensetzung am sichersten, wenn man 10 Grm. Quecksilber mit 10 Grm. Schwefelsäurehydrat so gelinde erhitzt, dass die Säure nicht ins Sieden kommt, und das Metall sich allmälig vollständig löst unter Bildung von reinem Oxydulsalz. Andererseits hat man sehr fein vertheiltes Kupfer dar-

gestellt, indem 23,5 Grm. reiner Kupfervitriol in dem 10- bis 12fachen Wasser, dem 10 Grm. Schwefelsäurehydrat zugesetzt sind, gelöst, siedend mit Eisenblech gefällt und danach mit heissem Wasser schnell abgewaschen wurde. Das feuchte Kupferpulver wird nun mit dem Krystallbrei von schwefelsaurem Quecksilberoxydul in einer geräumigen Reibschale unter heissem Wasser etwa 20 bis 30 Minuten lang zusammen gerieben; das Wasser färbt sich bald durch Bildung von Kupfervitriol intensiv blau, es wird dann abgegossen, und durch frisches Wasser ersetzt, so lange dieses sich noch bei fortgesetztem Reiben färbt. Das Amalgam wird abgetrocknet, noch einige Zeit trocken gerieben und nach tüchtigem Kneten in kleine Brode geformt, die bald erhärten; sie erlangen aber erst nach etwa 36 bis 48 Stunden den höchsten Grad der Härte [1]).

Das erhaltene Product hat jedoch nur die angegebene Zusammensetzung und die erwähnten Eigenschaften, wenn das Quecksilbersalz Oxydulsalz war und kein oder nur wenig Oxydsalz enthielt. Hatte sich dagegen durch stärkeres Erhitzen des Quecksilbers mit der Schwefelsäure hauptsächlich Oxydsalz gebildet, so wird, da jetzt hier auf 1 Aeq. Quecksilber (statt auf 2 Aeq.) 1 Aeq. Sauerstoff und 1 Aeq. Schwefelsäure vorhanden sind, eine grössere Menge des metallischen Kupfers in Kupfervitriol verwandelt, und das Amalgam ist dann nothwendig um so reicher an Quecksilber, dessen Ueberschuss sich durch Pressen in Leder ziemlich gut entfernen lässt; besser ist es aber, hier entsprechend mehr Kupfer anzuwenden, und zwar auf 10 Thle. Quecksilber nimmt man dann bei Befolgung des beschriebenen Verfahrens 29,3 Kupfervitriol. Ist das Amalgam nun durch zu grossen Kupfergehalt zu spröde, so wird vorsichtig noch etwas Quecksilber zugesetzt.

Noch leichter erhält man, nach Angabe der Redaction der Annalen der Chemie und Pharmacie, dieses Amalgam, wenn man das wie oben beschrieben dargestellte Kupferpulver mit salpetersaurem Quecksilberoxydul befeuchtet, es dann mit heissem Wasser übergiesst und durch Reiben die nöthige Menge metallischen Quecksilbers incorporirt, wobei die anfangs pulverige Masse bald unter dem Drucke des Pistills die gewünschte weiche Consistenz erlangt.

Das Kupferamalgam, welches nach dem Aufbewahren hart ist, ist ausgezeichnet durch die Eigenschaft, durch längeres Stossen oder Kneten weich zu werden, und die Consistenz und Elasticität wie magerer Thon anzunehmen, beim ruhigen Liegen in einigen Stunden (um so schneller, je mehr Kupfer, von 25 bis 33 Proc., es enthält) aber wieder zu einer harten krystallinischen Masse zu erstarren, die dann sich pulvern lässt und einen körnig krystallinischen Bruch zeigt. Es ist dann härter als Blei, und man kann damit in Zinn graviren. Beim Erwärmen schwillt es auf, und es zeigen sich kleine Quecksilberkügelchen auf der Oberfläche, die sich beim Erkalten wieder in die Masse ziehen. Werden die erwärmten Stücke in einem Mörser zerrieben, so erhält man das Amalgam wieder als sehr bildsame, fast schmierige Masse. Diese hat im weichen wie im erhärteten Zustande dieselbe Dichtigkeit, sie verändert ihr Volumen also nicht beim Erhärten, und füllt daher Höhlungen, in welche man sie weich eindrückt, nach dem

[1]) Baier. Gelehrten-Anzeiger. 1848. Nro. 181; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 344; Dingler's Polyt. Journ. Bd. CIX, S. 444.

Erhärten luftdicht aus. Wegen dieser Eigenschaften ist das Amalgam zum Plombiren von Zähnen angewendet; seinen Bestandtheilen nach kann es dazu nicht wohl empfohlen werden. Es kann aber oft zweckmässig, wo man andere plastische Massen, Kork u. dgl. nicht anwenden kann, zum Verschlusse von Flaschen, Glasröhren u. dgl. dienen.

Dieses Amalgam bietet ein interessantes Beispiel von den verschiedenen Eigenschaften desselben Körpers im krystallisirten und amorphen Zustande, wie sie beim gewöhnlichen krystallinischen und beim weichen elastischen Schwefel schon länger bekannt sind; ähnliches Verhalten zeigt das quecksilberreichere Silberamalgam, während die Legirung von Silber mit wenig Quecksilber krystallinisch ist und auch beim Reiben nicht weich wird.

Pettenkofer zeigte, dass krystallinische Verbindungen der beiden Metalle von sehr wechselndem Verhältnisse sich darstellen lassen, deren Kupfergehalt zwischen 25 und 33 Proc. schwankte; die Eigenschaft zu krystallisiren, könnte bei isomorphen Metallen (wie es Kupfer und Quecksilber sind) auch den Mengungen und nicht bloss chemischen Verbindungen zukommen.

Magniumamalgam. Magnium lässt sich in der Hitze direct mit Quecksilber vereinigen, es soll auf galvanischem Wege und, wenigstens nach Klauer[1]), aus schwefelsaurer Magnesia mittelst Natriumamalgam darstellbar sein, was jedoch Böttger nicht gelang, auch nicht, wenn er Chlormagnium oder salpetersaure Bittererde anwandte. Es lässt sich durch Destillation daraus das Magnium bereiten (Klauer). Noch bei ziemlich grossem Quecksilbergehalte ist es fest (Bussy).

Manganamalgam wurde von Böttger durch Uebergiessen einer concentrirten Lösung von Chlormangan über Natriumamalgam, als dickflüssige Masse von höckeriger, schwärzlicher Oberfläche erhalten. Durch Erhitzen an der Luft verliert es Quecksilber, läuft an, wird zuerst zu steifem Teige und endlich zu braunem Manganoxyduloxyd.

Natriumamalgam kann ebenfalls gewonnen werden durch directe Vereinigung der beiden Metalle; nach Böttger[2]) soll man es am besten erhalten durch Zusammenbringen der beiden ganz oxydfreien Metalle in einem Serpentinmörser mit Holzdeckel und Vereinigen derselben mit der durch den Deckel geführten Keule. Die Vereinigung erfolge schnell und stets mit bedeutender Licht- und Wärmeentwickelung. Der grössere Theil des Productes (von 1 Natrium auf 100 Quecksilber) ist flüssig, der geringere fest. Um sie zu einer homogenen Masse zu vereinigen, soll man sie unter Steinöl bringen und schwach erwärmen. Die Masse ist je nach dem Quecksilbergehalt fest oder flüssig. Lampadius fand es bei 30 Thln. Quecksilber auf 1 Thl. Natrium ziemlich hart, krystallinisch blätterig und befeilbar, bei 40 Thln. immer noch fest, bei 60 Thln. Quecksilber (Temp. 21°C.) steifer Brei (Böttger), bei 86 eine nicht homogene weiche Substanz, feste Körner einschliessend (Gay-Lussac und Thenard); bei 100 Thln. dickflüssig (Böttger), bei 128 Thln. Quecksilber flüssig (Gay-Lussac und Thenard). Seine Farbe ist die des Quecksilbers. Crookewitt stellte zwei Natriumamalgame, das eine mit 20, das andere mit 25 At. Quecksilber

---

[1]) Annal. d. Chem. Bd. X, S. 8. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. I, S. 302 u. Bd. III, S. 281.

auf 1 At. Natrium dar; das letztere ist schön weiss, perlglänzend, krystallinisch.

Natrium-Kaliumamalgam. 5 Thle. Kalium und $^1/_2$ Thl. Natrium unter Steinöl durch Erwärmung vereinigt, eine Legirung die bei + 9°C. wie Quecksilber flüssig war, wurde, mit 100 Thln. Quecksilber zusammengebracht, zu einer überaus harten Masse (Böttger).

Nickelamalgam wird von Böttger auf gleiche Weise, wie er das Kobaltamalgam erhält, dargestellt; es ist nicht magnetisch und nicht viel dickflüssiger als Quecksilber. Auch Damour's Methode der Darstellung von Kobaltamalgam ist auf das Nickelamalgam anwendbar. Es ist fest, folgt dem Magnete, das Nickel darin oxydirt sich, bis nur noch Quecksilber übrig ist, lässt sich mit noch mehr Quecksilber vereinigen, giebt an verdünnte Schwefel- und Salzsäure das Nickel ab.

Osmiumamalgam. Nach Tennant bildet sich dasselbe durch Zersetzung von wässeriger Osmiumsäure mit metallischem Quecksilber und ist je nach dem Osmiumgehalt starr oder flüssig.

Palladiumamalgam bildet sich durch Schütteln einer Lösung eines Palladiumsalzes mit überschüssigem Quecksilber. Dasselbe erscheint bei der Zusammensetzung von 2 At. Palladium auf 1 At. Quecksilber als ein graues Pulver, das, nach Berzelius, erst in der Weissglühhitze sein Quecksilber verliert.

Platinamalgam. Das Platin, in zusammenhängenden Stücken in Quecksilber gebracht, nimmt nichts davon auf, der Platinschwamm dagegen verbindet sich durch Zusammenreiben in einem erwärmten Mörser oder unter Gegenwart von etwas Essigsäure damit. Das Natriumamalgam von 1 Proc. Natriumgehalt liefert unter concentrirter Lösung von Platinchlorid leicht Platinamalgam; auch Platinsalmiak, mit Wasser zum Brei angerührt, wird mittelst Natriumamalgam unter Bildung von Ammoniak und Wasserstoffgas in Platinamalgam umgewandelt. Das Amalgam ist je nach den Mengungsverhältnissen fest oder weich, silberartig, und das Quecksilber lässt sich daraus erst in starker Glühhitze entfernen.

Silberamalgam kommt natürlich vor. Bei gewöhnlicher Temperatur wird nur wenig Quecksilber vom Silber aufgenommen, rasch dagegen, wenn man rothglühendes dünn ausgewalztes Silber oder pulverförmiges Silber in erhitztes Quecksilber wirft. Metallisches Quecksilber in eine Lösung salpetersauren Silbers gebracht, fällt Silber, das sich mit einem Theile des Quecksilbers zu einem krystallinischen Amalgam — Dianenbaum — verbindet. Die Silberlösung soll nicht zu concentrirt, aber etwas sauer sein. Natriumamalgam bildet unter einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd ein weiches Silberamalgam. Das Silberamalgam ist entweder weich, krystallinisch, körnig, knirschend, oder besteht aus langen glänzenden, auf einander gewachsenen Säulen, Eigenschaften, die theils von der Zusammensetzung herrühren mögen, theils von dem Umstande, ob man die Masse ruhig liess oder knetete.

Die Zusammensetzung der Silberamalgame, die bis jetzt untersucht sind, beweist, dass entweder verschiedene chemische Verbindungen der beiden Metalle existiren, oder dass eine Verbindung sich im Ueberschusse von Quecksilber lösen und damit krystallisiren kann.

Das Silberamalgam von Arqueros in Chili soll, nach Domeyko und Berthier, die Zusammensetzung $HgAg_6$ (einen Silbergehalt von

86,5 Proc.) haben. Die Verbindung mit dem nächst geringen Quecksilbergehalt ist die $AgHg_2$, ein Atomverhältniss, das Klaproth im Silberamalgam von Moschellandsberg gefunden hat. Die nächste quecksilberreichere ist von Crookewitt dargestellt und untersucht; er giebt ihr die Formel Ag_5Hg_{16}, sie enthält zwischen 24,66 und 25,75 Proc. Silber. Cordier untersuchte ein Amalgam von Allemont und Heyer eines von Moschellandsberg; Ersterer fand 27,5, Letzterer 25,0 Proc. Silber. Der Formel $AgHg_3$ entspricht 26,47 Silber, so dass die Verbindung von Crookewitt wohl darf auch unter diese Formel gestellt werden, obschon Letzterer sie selbst unterscheidet von dem sogenannten Dianenbaum, in dem er im Durchschnitte zweier Analysen 27,43 Proc. Silber fand und dem er die Formel $AgHg_3$ giebt.

Diese Silberamalgame verlieren meist nur sehr schwierig sämmtliches Quecksilber; nach Fourcroy halten sie beim Glühen, nach Gay-Lussac selbst beim Schmelzen noch etwas Quecksilber zurück.

Silber-Goldamalgam. Eine Mischung von 100 Pfund Quecksilber auf 1 Loth Gold ist flüssig und geht ohne Rückstand durch Leder beim Pressen hindurch; nachdem 8 Loth Silber zugefügt und gepresst worden, blieben 56,5 Loth Amalgam fest zurück, worin 1 Loth Gold und 7,5 Loth Silber enthalten waren (Wehrle).

Strontiumamalgam wird galvanisch und sonst auf ganz gleiche Weise wie Bariumamalgam dargestellt, es zersetzt sich aber unter dem Gemisch der Lösungen von Chlorstrontium und Chlornatrium sowohl, als unter Wasser, schneller als das Bariumamalgam, und wird in der Luft liegend in 8 bis 10 Stunden zu kohlensaurer Strontianerde unter Quecksilberausscheidung.

Telluramalgam. Die beiden Metalle sollen sich leicht zu einem zinnfarbenen Amalgam verbinden.

Wismuthamalgam. Wismuth und Quecksilber verbinden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller, wenn man 2 Thle. heisses Quecksilber in 1 Thl. geschmolzenes Wismuth giesst. Crookewitt[1]) schmilzt reines Wismuth, giesst es in erwärmtes Quecksilber und presst das überschüssige Quecksilber ab. Nach Böttger[2]) wird das Amalgam auch gebildet beim Zusammenbringen von Natriumamalgam mit feuchtem salpetersauren Wismuthoxyd unter Wasserstoffgasentwickelung und gleichzeitigem Ausscheiden schwarzen metallischen Wismuths. Das auf diesem Wege erhaltene ist dickbreiig. Crookewitt's Legirung besteht aus gleichen Atomen der beiden Metalle, vom specif. Gewichte 10,42 bis 10,51.

Wismuth-Bleiamalgam. Das Amalgam des Bleies, mit dem des Wismuths zusammengerieben, giebt ein flüssiges Amalgam, noch unter starker Kälte flüssig bleibend. So verhält sich z. B. das Amalgam aus 1 Thl. Blei, 1 Thl. Wismuth und 3 Thln. Quecksilber.

Zinkamalgam bildet sich schon beim Zusammenreiben von Zinkfeile in gewöhnlicher Temperatur mit Quecksilber, schneller mit erwärmtem Quecksilber, und am vollständigsten auf die Art, dass man Zink schmilzt und bis fast zum Erstarrungspunkt wieder abkühlt und in dünnem Strahl Quecksilber eingiesst, während man behende umrührt. Böttger bildet es aus concentrirter Zinkvitriollösung mit Natriumamalgam. Das Zink wird mit einer Amalgamschicht leicht überzogen

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 289. — [2]) A. a. O.

durch Zusammenbringen von Zink mit verdünnter Salz- oder Salpetersäure und metallischem Quecksilber. Man verbreitet zu diesem Behufe das Quecksilber und die verdünnte Säure mittelst eines Bausches auf der Platte (Mason), oder man giesst, nach Liebig, auf den Boden einer Schale Quecksilber, darüber die Säure und legt die Zinkplatte so ein, dass sie das Quecksilber berührt. Dies ist das Verfahren, das man zum Amalgamiren der Zinkelemente Voltaischer Apparate anwendet. Metallisches Zink in Quecksilberlösungen gebracht, verhält sich folgendermaassen nach H. Rose; es fällt aus den angesäuerten Lösungen des schwefelsauren und salpetersauren Oxyds das Quecksilber vollständig und ohne Amalgam zu bilden; ebenso verhält es sich gegen Quecksilberchlorid; Amalgam bildet sich aus letzterem Salze nur, wenn es mit Salzsäure angesäuert worden. Salpetersaures Quecksilberoxydul wird zerlegt bei Gegenwart von Wasser, schwefelsaures nicht und ebenso nicht das Quecksilberchlorür bei Vorhandensein von Wasser.

Das Quecksilber verbindet sich mit Zink fast in jedem beliebigen Verhältniss.

8 Thle. Zink und 1 Thl. Quecksilber liefern eine spröde Masse, die, nach Bischoff, beim Eintauchen in Kalilauge Wasserstoffgas entwickelt; auch 1 Thl. Zink auf 4 bis 5 Thle. Quecksilber giebt noch eine spröde, pulverisirbare Masse, die von Higgins und Adams für die Reibkissen der Elektrisirmaschine empfohlen wird.

1 Thl. Zink auf 5 Thle. Quecksilber liefern eine körnige, spröde, zinnweisse, beim Siedepunkte des Olivenöls schmelzende Masse, die mehrere Metallsalze unter Bildung von Zinksalz zerlegt und mit den ausgefällten Metallen Amalgame darstellt. Joule stellte ein Zinkamalgam Zn_2Hg auf elektrolytischem Wege dar, Crookewitt durch Zusammenbringen der beiden Metalle und Abpressen des flüssigen Theils ein solches, das der Formel Zn_3Hg_2 nahe kommt und ein specif. Gewicht von 10,81 hat. Bei langsamem Erkalten schiessen aus einer an Quecksilber reichen Mischung, nach Lucas, sechsseitige Blättchen an, die auf 2 Thle. Zink 5 Thle. Quecksilber enthalten, was dem Atomverhältniss 6:5 am nächsten kommt.

Zinnamalgam, Spiegelbeleg. Beide Metalle lassen sich leicht in gewöhnlicher Temperatur mit einander verbinden, schneller beim Eingiessen von Quecksilber in geschmolzenes Zinn. Daniell beobachtete, dass ein Stück Zinn, in metallisches Quecksilber eingetaucht, bald von Quecksilber ganz durchdrungen und dünner wird, Risse zeigt und mit sechsseitigen Tafeln überzogen ist. Crookewitt stellte durch Eingiessen schmelzenden Zinnes in Quecksilber und Abpressen des flüssigen Theils ein Amalgam dar, das nach der Formel Sn_5Hg_3 zusammengesetzt ist und ein specif. Gewicht von 9,366 bis 9,408 hat. Nach Daubenton soll das Zinnamalgam in Würfeln krystallisiren.

Kuppfer bestimmte die specifischen Gewichte mehrerer Legirungen von Zinn und Quecksilber:

diejenige von der Zusammensetzung

Sn_3Hg	hat bei 26°C. ein specf. Gewicht von	8,8218	(berechnet 8,7635)
Sn_2Hg	„ „ „ „ „ „ „	9,3185	(„ 9,2658)
$Sn\,Hg$	„ „ „ „ „ „ „	10,3447	(„ 10,2946)
$Sn\,Hg_2$	„ „ „ „ „ „ „	11,3816	(„ 11,3480)

Die Berechnung ist das Mittel der Massen und specifischen Gewichte unter der Annahme, dass keine Volumenveränderung nach der

Verbindung stattfinde; es zeigt sich hierbei in allen den obigen Fällen Verdichtung, am kleinsten ist sie bei dem Verhältniss $SnHg_2$. Das Zinnamalgam bildet den gewöhnlichen Spiegelbeleg. Das Verfahren zum Belegen von Glastafeln ist folgendes: Es wird Stanniol auf dem sogenannten Belegtisch so faltenlos als möglich ausgebreitet und Quecksilber mit einer Bürste darüber gestrichen, dann eine wenige Linien hohe Schicht Quecksilber darüber gegossen, ein etwa oberflächlich sich zeigendes Oxydhäutchen mittelst eines Lineals abgestrichen und die vorher vollständig gesäuberte Glasplatte mit der zu belegenden Seite nach unten gekehrt in schiefer Lage in das Quecksilber eingetaucht und allmälig mehr geneigt und eingesenkt. Die Tafel wird mit Gewichten beschwert, eine Zeitlang mit den beiden Metallen in Berührung gelassen, dann der Belegtisch sammt Platte allmälig auf der einen Seite gehoben, so dass überschüssiges Quecksilber ablaufen kann. Die letzten Reste Quecksilbers werden zum Ablaufen gebracht durch Aufstellen der Tafel in senkrechte Lage. Für Hohlspiegel wird eine Legirung aus 4 Zinn und 1 Quecksilber empfohlen.

Auch das Zinnamalgam hat die Eigenschaft, wie das Kupferamalgam, im frisch bereiteten Zustande knetbar zu sein, später dann durch Krystallisation zu erhärten.

Kratzt man von einem alten Spiegel die Belegung ab, so ist sie völlig pulverig, reibt man sie einige Zeit unter Wasser, so wird sie bald klümperig, und haftet etwas zusammen. Ein unbedeutender Zusatz von Quecksilber macht sie bildsam; man bedarf dazu noch weniger Quecksilber, wenn man sie einige Mal trocken bis zum Schmelzen erwärmt, wobei sie sich eben so wie das Kupferamalgam aufbläht, und dann wieder unter Wasser reibt, bis sie bildsam wird. Reibt man Stanniol mit Quecksilber zusammen, bindet das Amalgam in Handschuhleder, presst das überschüssige Quecksilber so kräftig als möglich aus, erwärmt trocken, reibt unter Wasser längere Zeit und wiederholt das Verfahren, so erhält man eine bildsame Masse, die ebenfalls nach einigen Tagen hart wird. Die Pariser Zahnärzte verkaufen auch diese zu sehr hohem Preise, sie bietet den Vortheil, dass sie nicht schwarz in den Zähnen wird wie das Kupferamalgam. Sie verschliesst eben so hermetisch wie dieses Glasröhren, in welche man einen Propfen davon eindrückt. Ein kleiner Zusatz von Silberamalgam macht sie viel weniger bildsam, man muss dann mehr Quecksilber nehmen, aber die Masse erstarrt dann auch weit schneller. Es hat die Eigenschaft, wie das Kupferamalgam, wenn man es öfter durch Reiben in den weichen Zustand versetzt, nachher schneller zu erhärten.

Zinn-Bleiamalgam kann erhalten werden durch Einlegen einer Legirung von Zinn und Blei in Quecksilber.

Blei-Wismuth-Zinnamalgam. Es lassen sich vier verschiedene Mischungen, zu verschiedenen Zwecken dargestellt, unterscheiden.

1) Das leichtflüssige Metallgemisch von Rose (2 Thle. Wismuth, 1 Thl. Blei und 1 Thl. Zinn), mit $^1/_{16}$ seines Gewichts Quecksilber gemischt, liefert ein Amalgam, das weit unter 100°C. schmilzt.

2) Ein Gemisch zum Injiciren anatomischer Präparate, das silberweiss, bei gewöhnlicher Temperatur fest, bei 67,5°C. weich ist, und bei 77,5°C. schmilzt, fand Göbel zusammengesetzt aus 20 Thln. Wismuth, 12 Thln. Blei, 7 Thln. Zinn und 4 Thln. Quecksilber.

3) Glaskugeln sollen inwendig mit schönem Spiegelbeleg versehen

werden können durch ein Amalgam von 2 Thln. Wismuth, 1 Thl. Blei, 1 Thl. Zinn und 10 Thln. Quecksilber.

4) Brame empfiehlt als Amalgam zum Bestreichen der Reibkissen der Elektrisirmaschinen eine Legirung aus 8 Thln. Wismuth, 5 Thln. Blei und 3 Thln. Zinn, zusammengeschmolzen mit 7 bis 8 Thln. Quecksilber.

Zinn-Kadmiumamalgam befindet sich oder befand sich vor einigen Jahren im Handel und diente als Zahnkitt, d. h. als Masse zum Plombiren der Zähne. Es werden 2 Thle. Zinn auf 1 Thl. Kadmium verwendet. Die abgewogenen Metalle werden in einem eisernen Schmelzlöffel in Fluss gebracht, schwach erwärmtes Quecksilber ihnen zugesetzt, das Ganze in einen eisernen Mörser gegossen und mit einer hölzernen Reibkeule verarbeitet, bis die Masse eine weiche butterartige Consistenz hat. Das überschüssige Quecksilber wird durch Leder abgepresst, der Rückstand ist fast krümelig, wird aber durch Kneten mit der Hand weich und plastisch.

Zinn-Gold-Silberamalgam wird von Robertson als Zahnkitt empfohlen, er findet die Vorschrift vortrefflich, 1 Thl. Gold mit 3 Thln. Silber zusammenzuschmelzen und dem flüssigen Gemisch 2 Thle. Zinn zuzusetzen, diese Legirung in Pulver zu verwandeln und mit gleichen Theilen Quecksilber zu Amalgam zusammenzukneten.

Zinn-Wismuthamalgam. Durch Zusammenschmelzen von 2 Thln. Zinn, 2 Thln. Wismuth und 1 Thl. Quecksilber wird ein als Musivsilber brauchbares Amalgam erhalten.

Zinn-Zinkamalgam. Zum Belegen der Reibkissen an Elektrisirmaschinen. Eine Vorschrift von Kienmayer giebt als das beste Verhältniss 1 Thl. Zink, 1 Thl. Zinn und 2 Thle. Quecksilber an, eine andere von Singer 2 Thle. Zink, 1 Thl. Zinn und $3^1/_2$ bis 6 Thle. Quecksilber.

Ueber Zirconiumamalgambildung werden von H. Davy nur sehr unbestimmte Angaben gemacht. *(P.) By.*

Amalgamation, Verquickung, heisst im Allgemeinen die Herstellung von Verbindungen des Quecksilbers mit anderen Metallen; im Besonderen aber versteht man darunter eine Reihe von Operationen, die in der Absicht vorgenommen werden, um aus Silber- und Golderzen oder aus Hüttenproducten die beiden edlen Metalle durch Bildung von wieder zerlegbaren Amalgamen auszuziehen. Gerade diese beiden Metalle bieten die geringste Schwierigkeit zur Herstellung ihrer Quecksilberlegirungen, da sie im metallischen Zustande feinvertheilt beim blossen Zusammenbringen und in gewöhnlicher Temperatur sich mit Quecksilber verbinden können.

Es ist leicht einzusehen, dass die Arbeit des Amalgamirens in den Fällen, wo die Metalle schon gediegen, aber in zu kleinen Partikelchen im Gestein vertheilt vorkommen, um mechanisch abgeschieden werden zu können, die einfachste ist, während vorbereitende Arbeiten dazu nothwendig sind, wenn die Metalle sich in chemischen Verbindungen finden. Von der Gesammtmenge des vorkommenden Goldes findet sich das meiste gediegen; ein unmittelbares Amalgamiren ist daher bei der Goldgewinnung viel eher statthaft als bei der Silbergewinnung, weil dies letzte Metall, obwohl auch zum Theil gediegen, doch meist vererzt, d. h. in chemischer Verbindung mit anderen metallischen und

nicht metallischen Grundstoffen vorkommt. Aus diesem Grunde wird im Nachfolgenden die Goldamalgamation als die einfachste zuerst betrachtet.

Goldgewinnung durch Amalgamation. a) Aus Goldsand. Dass die Gewinnung des Goldes durch Amalgamation noch lohnt, wenn auch der Goldgehalt des Gesteins oder Gerölles, worin es vorkommt, nur sehr gering ist, beweist der Umstand, dass im Rheinsand kaum viel mehr als ein Zehnmilliontheil Gold, im sibirischen 5 mal, in dem von Chili 10 mal mehr, also immerhin eine geringe Menge vorkommt, die durch Waschen und Amalgamiren ausgezogen wird. Die erste Arbeit ist das Verwaschen des Sandes zum Behufe der Herstellung eines goldreicheren Schliechs. Dies geschieht in mehr oder minder vollkommenen Apparaten, Schalen, Trögen, auf geneigten Ebenen, in eigentlichen Waschmaschinen u. s. w., welche Einrichtungen sämmtlich auf die Benutzung des höheren specifischen Gewichts des Goldes und zuweilen auf dessen Flimmergestalt gegründet sind. Der Schliech wird mit metallischem Quecksilber in eisernen oder steinernen Mörsern, oder Schalen, mittelst einer Holzkeule zusammengerieben, wodurch das Gold vom Quecksilber aufgenommen wird. Das Amalgam, welches noch überschüssiges Quecksilber enthält, wird durch einen Beutel von Leder, oder dichtem Leinen- oder Baumwollstoff hindurchgepresst, um das Quecksilber zu entfernen. Die rückständige feste Masse wird sodann durch Erhitzung zerlegt. Dies wird vorgenommen entweder in Retorten oder unter gusseisernen Glocken, unter welchen das Amalgam auf Tellern steht und welche von aussen erhitzt werden, so dass das Quecksilber in Dampfgestalt sich aus der Glocke in ein darunter gestelltes Gefäss begiebt, worin es durch Wasser verdichtet wird. Ein Ofen dieser Art heisst Glockenofen und hat die nämliche Construction wie der zur Gewinnung des Quecksilbers aus seinen Erzen gebräuchliche. Auch die übrigen vervollkommneten Apparate zur Amalgamzerlegung haben ebenfalls grosse Aehnlichkeit mit jenen zur Destillation des Quecksilbers aus seinen Erzen, und es darf hier auf jene im Artikel Quecksilber-Gewinnung beschriebenen Einrichtungen verwiesen werden. Der kleinere Betrieb des Goldwaschens und Amalgamirens sucht sich die einfachsten Vorrichtungen zum Zerlegen des Amalgams aus, für deren Herstellung ein grosser Spielraum stattfindet; zuweilen wird sogar das Quecksilber verflüchtigt, ohne dass man auf seine Wiedergewinnung Bedacht nimmt.

b) Aus Golderzen, und zwar 1) Quarzgestein, das metallisches Gold enthält. Das Gestein wird zu feinem Staub gepocht und das mit Wasser angerührte Pulver im schlammartigen Zustande mit Quecksilber zusammengebracht. Die Apparate, in welchen dies vorgenommen wird, sind wiederum ziemlich verschieden von einander. Bei einem gewissen nicht zu niedrigen Goldgehalte wird der Erzschlamm, ohne vorher durch Verwaschen concentrirt zu werden, mit Vortheil in den sogenannten Goldamalgamirmühlen zum Verquicken gebracht. Die Mühlen sind namentlich in Tyrol gebräuchlich; sie bestehen aus einem gusseisernen schalenartigen Mühlbottich, der in der Mitte durchbohrt ist, und nach Art des Bodensteins der gewöhnlichen Getreidemühle die Axe des Läufers aufnimmt. Der Läufer ist von Holz, kegelartig geformt und mit seiner unteren Seite sich an dem schalenartigen Mühlbottich reibend, während seine obere Seite eine flache trichterartige

Vertiefung hat, durch die der Schliech (die Pochtrübe) einläuft. Dieser in der Nähe der Axe einfallende Schlamm kommt auf dem Mühlbottich mit metallischem Quecksilber durch Mithülfe von kammartigen Unebenheiten am Boden des Läufers in möglichst innige Berührung, und wird in centrifugaler Bewegung am Rande des Mühlbottichs durch eine etwas über dessen Boden angebrachte Seitenöffnung entfernt, um, wenn noch nicht genug entgoldet, auf eine zweite ähnliche Mühle zu laufen. In Brasilien wird der Erzschlamm, anstatt in solchen Mühlen, gewöhnlich in Fässern mit Quecksilber zusammengebracht. Die Mühlen leisten übrigens vollkommenere Dienste, bieten jedoch den unausbleiblichen Nachtheil, dass das Quecksilber, mit grossen Massen von Erzmehl zusammengebracht, zum Theil verschleudert wird (auf 1000 Ctnr. Erz $1^1/_2$ Pfd. Quecksilber), weshalb sie nur da angewendet werden, wo durch einen gewissen grösseren Goldgehalt jener Verlust aufgewogen wird.

2) Aus goldhaltigen Kiesen. In einigen Tyroler Silber- und Goldwerken werden die in Quarz und Thonschiefer, oder in Quarz und Gneiss brechenden Schwefel-Kupfer- oder Arsenikkiese, die auch noch oft von Blende, Glanzerz und Bleiglanz begleitet sind, gepocht und theilweise der Amalgamation unterworfen. Theilweise werden diese Erze durch Verbleiung verarbeitet. Das Pochmehl, der für die Amalgamation bestimmte Theil, enthält in 1000 Ctnr. 11 bis 60 Loth Gold und oft 70 bis 180 Loth güldisches Silber. Es sind zwei Methoden im Gebrauch; entweder werden die Pocherze unmittelbar nach ihrer Verkleinerung zum Amalgamationsprocess genommen, oder sie werden zuerst durch Auswaschen vorbereitet. Die Schlieche werden nach der Verquickung, die in Mühlen vorgenommen wird, von dem Quecksilber und dem Amalgam durch Waschen getrennt, und letztere zuerst mittelst Pressen durch sämischgares Leder und weiter durch Erhitzung im sogenannten Glockenapparat getrennt. Der Quecksilberverlust bei diesen Amalgamirarbeiten ist nicht unbedeutend und soll 25 bis 30 Loth auf die Mark Rohgold betragen.

Verschieden von diesen Arten der Golddarstellung mittelst Amalgamirens und ähnlicher dem Silberamalgamirverfahren ist dasjenige, welches das Rösten der Erze als Vorarbeit erfordert. Es wird dies nothwendig in den Fällen, wo das Gold in gebundenem Zustande sich findet, z. B. mit Tellur, Arsen u. s. w. vereinigt, oder es geschieht anstatt des langwierigeren Processes der Verwitterung der Erze. Zuweilen wird den gewaschenen und gerösteten Kiesen vor deren Amalgamirung etwas Kochsalz zugesetzt. Der Verlauf dieser Arbeiten sammt ihren theoretischen Grundlagen findet sich bei Silberamalgamation genauer beschrieben, da die Aehnlichkeit der hierher gehörenden Vorgänge mit den dort zu erörternden die Beschreibung derselben hier unnöthig macht.

Silbergewinnung durch Amalgamation. Die Erfindung, das Silber aus seinen Erzen mittelst Quecksilber auszuziehen, ist wahrscheinlich aus der Noth hervorgegangen, vorhandene Erzlagerstätten ohne grossen Bedarf an Brennmaterial nutzbar zu machen, und jetzt noch und unter ganz anderen Verhältnissen, als jenen der Ursprungstätte dieser Erfindung, darf es als der Hauptvorzug der Methode angesehen werden, dass sie der kostenvollen Schmelzprocesse nicht bedarf. Nebst diesem Vortheil steht ihr der andere zur Seite, dass sie schneller fördert als jedes andere Verfahren. In ihren Hauptzügen wurde sie von Bartolo-

meo di Medina im Jahre 1557 angegeben und zuerst in Mexico angewendet; Fernandez de Velasco führte sie in Peru ein. In Europa fasste sie erst zwei Jahrhunderte später Boden, und zwar in etwas veränderter Gestalt. Alvaro Alonso Barba, ein Geistlicher zu Potosi, machte die modificirte Methode in einem ums Jahr 1640 erschienenen Handbuch der Metallurgie bekannt. Das Werk wurde 1676 ins Deutsche übertragen, dennoch blieben die ersten Schritte zur Ausführung des Verfahrens bis ums Jahr 1784 aus, zu welcher Zeit der Director des österreichischen Bergwesens, v. Born, Versuche damit in Wien anstellte. Derselbe machte 1790 in Ungarn Anlagen zu Amalgamation von Silbererzen, die jedoch nicht lange bestanden, und dem Oberberghauptmann Gellert in Freiberg blieb es vorbehalten, dem Verfahren eine weit mehr genügende Gestalt zu geben, in welcher es zuerst zu Halsbrück eingeführt wurde. Das dortige Amalgamirwerk kann noch heute als Musteranstalt für ganz Europa angesehen werden. Es bildeten sich hauptsächlich zwei Verfahrensarten des Amalgamirens aus, die indess nur hinsichtlich der Hülfsmittel von einander abweichen, in ihren chemischen Principien übrigens im Wesentlichen ganz gleich sind. Die amerikanische Amalgamation, die ältere, steht an Raschheit des Verlaufs und im Verbrauch von Quecksilber der neueren europäischen nach, die letztere aber bedarf complicirterer Apparate. Es steht zwischen beiden ein aus ihnen combinirtes Verfahren, so dass drei verschiedene Reihen von Operationen zu beschreiben sind.

I. Europäische Amalgamation (Fässeramalgamation).

Es können zur Verarbeitung kommen 1) eigentliche Silbererze, 2) verschiedene Hüttenproducte, und zwar a) Kupferstein, b) Schwarzkupfer, c) Kobaltspeise.

Die Amalgamation von Silbererzen. Das geeignetste Material zum Verarbeiten auf Silber mittelst des Amalgamationsprocesses sind diejenigen in die Gebirgsart gewöhnlich fein eingesprengten Erze (Dürrerze), die vorwaltend Silber und weniger andere Metalle, namentlich nicht eine grössere Menge von Kupfer und Blei enthalten. In Sachsen dienen dazu die kiesigen Dürrerze, das sind silberhaltige Schwefel- und Magnetkiese. Die silberhaltigen Bleiglanze und Kupferkiese sind eigentlich die einzigen von der Amalgamation ganz ausgeschlossenen Erze; missliche Beimengungen der Amalgamirbeschickungen sind Antimon, Arsen und Zink, weil diese Metalle theils durch Verflüchtigung Verluste an Silber herbeiführen, theils sich selbst leicht amalgamiren und so das Silber verunreinigen. Beimengungen von Schwefel und Magnetkies hat man gern, und wo sie im Gestein selbst fehlen, setzt man dieselben im gepochten Zustande zu. Auch die Gebirgsart hat Einfluss sowohl auf die Menge des auszubringenden Silber als auf den Verlauf der Operationen. Erfahrungsgemäss sind thonige Erze am schwierigsten zu amalgamiren; kalkige Erze bringen ziemlich bedeutende Silberverluste mit sich, während die Verarbeitung quarziger, zwar geringere Silberverluste, wohl aber grössere Quecksilber- und Eisenverluste im Begleit hat. Der Silbergehalt der Beschickung zur Amalgamation darf zwischen ziemlich weiten Gränzen abweichen; zu beachten aber ist, dass die Mengen von Quecksilber und Kochsalz, die zugesetzt werden, dem Silbergehalte entsprechen.

Die Mengung des Erzes mit Kochsalz, von welchem zu armen

Beschickungen 10 Proc., zu reichen 14 Proc. nöthig sind, geschieht auf ebnem Boden, durch Schichten von trocken gepochtem mit feinem gewaschenen Erz und Kochsalz und Aufhäufen von 3 solchen Lagen, Umschaufeln des Ganzen, Passiren durch Siebe, Zerklopfen und Vertheilen in Röstposten.

Das Rösten. Dieser wichtige Process wird im Flammofen vorgenommen. Zuerst wird eine Röstpost von etwa $4^1/_2$ Ctnr. auf der Heerdfläche ausgebreitet; diese befindet sich in Dunkelrothgluth, man schaufelt sorgfältig um und zerschlägt alle klumpig gewordenen Stücke. Nun erst beginnt das „Anfeuern“ unter stetem Umarbeiten der Beschickung, bis der Schwefel zu brennen beginnt, was bei allmälig gesteigerter Temperatur nach etwa 2 Stunden eintritt. Der brennende Schwefel liefert hinreichende Hitze, so dass man das Feuer nicht mehr nachschürt, und sich darauf beschränkt, fleissig umzurühren, bis aller Schwefel verbrannt ist. Diese zweite Periode des Röstprocesses heisst das Abschwefeln, in der ersten des sogenannten Anfeuerns verflüchtigen sich meist nur Arsen, Zink, Antimon und Wasserdämpfe, während der Schwefel in der zweiten durch den Sauerstoff der Luft zu schwefliger Säure oxydirt hinweggeht und theils Metalloxyde, theils schwefelsaure Salze, daneben aber auch unzersetzte Schwefelmetalle auf dem Heerde bleiben. Man verstärkt nach dem Aufhören der Entwickelung von schwefligsauren Dämpfen das Feuer wieder, es schwillt die geröstete Masse wieder an und es beginnt ein neuer chemischer Vorgang, den man als dritte Periode, unter dem Namen des „Gutröstens“ unterscheidet, nämlich die Entwickelung von Chlorgas, salzsaurem Gas, Chloreisen und anderen flüchtigen Chlormetallen: Chlorantimon, Chlorzink u. s. w., und die gleichzeitige Bildung von Chlorsilber, das neben den übrigen Röstproducten zurückbleibt. Begreiflich sind die chemischen Vorgänge der drei Perioden nicht ganz scharf geschieden, sondern verlaufen theilweise gleichzeitig; das Ziel der Röstarbeit ist als erreicht zu betrachten, wenn möglichst wenig Schwefelsilber zurückbleibt, und dieses vollkommen in Chlorsilber umgewandelt ist. Die Producte der Röstung finden sich theils auf dem Heerde (Röstmehl), theils sind sie in die Kammern oder in die Esse als Flugstaub getrieben worden; letzterer, Russ und Erze von allen Graden der Röstung enthaltend, wird entweder einer späteren rohen Beschickung beigegeben, oder für sich mit Eisenvitriol geröstet.

Das Durchwerfen, Sieben und Mahlen der gerösteten Erze. Man wirft das Röstmehl auf zwei über einander stehende, unter einem Winkel von 45° gegen einander geneigte, mit einem Holzkasten umgebene Siebe, die auf den Quadratzoll 4 Oeffnungen haben, und scheidet auf diese Weise zuerst ab die sogenannte Röstgröbe, d. i. ziemlich grosse Klumpen. Das Durchgefallene wird nun auf Siebe mit 20 Löchern auf den Quadratzoll geworfen und da wieder sortirt in a) Siebfeines, das ist der Theil, der unmittelbar zum Amalgamiren genommen wird, wozu er jedoch vorher auf Mühlen, unseren Getreidemühlen ganz ähnlich construirt, gemahlen werden muss, und b) Siebgrobes, das nebst der Röstgröbe, weil beide noch unfertig geröstetes Erz enthalten, zuerst gemahlen, dann unter Zusatz von 2 Proc. Kochsalz nochmals geröstet wird.

Das Anquicken des Erzmehls wird vorgenommen in Fässern von Eichenholz, die, an einer horizontalen Axe sitzend, in rotirende Bewegung gebracht werden können, und deren jedes, vollständig beschickt,

circa 20 Ctnr. Inhalt aufnimmt. Man hat für diesen Vorgang zwei Perioden zu unterscheiden:

1) Die Bildung des Quickbrei. Das Fass wird mit 3 Ctnr. Wasser und 10 Ctnr. Erzmehl und etwa 1 Ctnr. Eisenstücken gefüllt, verspundet und während etwa 2 Stunden mit einer Geschwindigkeit von 8 bis 10 Umdrehungen pro Minute in Umlauf gesetzt, sodann der Quickbrei untersucht, ob er die rechte Beschaffenheit habe, nämlich eine gleichartige breiige, an einem Stab sich anhängende, nicht tropfende Masse sei. Der Process der Quickbreibildung besteht a) in Auflösung einiger Salze, namentlich des schwefelsauren Natrons und des Kochsalzes; b) in der reducirenden Wirkung des Eisens auf Eisenchlorid und Kupferchlorid, die dadurch Chlorüre werden, was möglichst vollständig geschehen muss, da die Chloride dieser Metalle auf das später zugesetzte Quecksilber einwirken und das Chlorür desselben, das verloren ginge, bilden würden; c) beginnt die reducirende Wirkung des Eisens auf dasjenige Silberchlorid und Goldchlorid, die in der Kochsalzlösung gelöst enthalten waren.

2) Die eigentliche Verquickung. Man lässt in jedes Fass etwa 20 Ctnr. Quecksilber einlaufen und setzt es mit einer Geschwindigkeit von etwa 12 Umdrehungen pro Minute in Bewegung; eine zu grosse Geschwindigkeit ist nachtheilig, weil das Quecksilber dadurch zu stark nach der Peripherie des Fasses getrieben und in seiner Einwirkung auf den Quickbrei gehindert würde. Das Drehen der Fässer wird etwa 20 bis 22 Stunden fortgesetzt. Es erfolgt nun erst die vollständige Reduction des Chlorsilbers unter Gegenwart des metallischen Quecksilbers, welches sich zugleich mit dem Silber zu Amalgam verbindet. Auch Gold, das feinvertheilt im metallischen Zustande zugegen war, wird mit dem Quecksilber verbunden; mit dem Blei erfolgt das Nämliche, und selbst Kupfer tritt theilweise mit Quecksilber zu Amalgam zusammen. Bei diesem Process tritt immer einige Temperaturerhöhung ein, die der Verbindbarkeit des Quecksilbers mit den genannten Metallen förderlich ist. Neben den Amalgamen wird eine Lösung verschiedener Salze, theils Chlorverbindungen, theils schwefelsaurer Metalloxyde gebildet. Die nun noch vorzunehmenden Operationen sind:

3) Die Trennung des Amalgams von den Quickbreirückständen. Dies ist wegen der breiigen Beschaffenheit der ganzen Masse, in welcher das Quecksilber und Amalgam in vielen kleinen Perlen vertheilt ist, nicht möglich. Um dem flüssigen Metallgemische Gelegenheit zur Vereinigung zu geben, wird zuerst das Fass mit Wasser vollgefüllt und nun noch etwa 2 Stunden lang in langsam drehende Bewegung versetzt. In den nach unten gekehrten Spund steckt man nun einen Hahn ein und lässt durch einen Lederschlauch das Amalgam in die Amalgamkammer ablaufen. Den darüber befindlichen Brei aber entleert man nach dem Schliessen des engen Hahns durch Ausnehmen des grossen Spundes in einen Waschbottich, mit der Vorsicht, dass die Eisenstücke im Fass zurückbleiben. Der Waschbottich ist kegelförmig nach unten verjüngt, eine Form, die das Absetzen des Amalgams am Boden nach starkem Umrühren der Masse begünstigt. Die trübe dicklichte Masse über dem Amalgam wird in Sümpfe abgelassen, der daraus abgeschiedene Niederschlag ist nie ganz frei von Silber, die Lauge kann dienen zur Darstellung von Glaubersalz und Düngesalz. Das Amalgam, das

sich im Waschbottich absetzt, wird wie das übrige Amalgam behandelt, und liefert das sogenannte Waschbottichmetall.

4) Mechanisches Trennen überschüssigen Quecksilbers. Das flüssige Amalgam wird in spitze zwillichne Beutel gefüllt, die über eisernen Kasten aufgehängt sind; im Anfange läuft das Quecksilber, durch seine eigene Last drückend, von selbst durch die Poren, später werden die Beutel auf eine feste Unterlage gebracht und durch Zudrehen des oberen Theils ausgedrückt. Zu rascher Druck hat Silberverlust zur Folge, indem solches nebst Quecksilber durchläuft. Bei späteren Amalgamationen kann dies indessen wieder eingebracht werden, da das Quecksilber immer aufs Neue dient. Der Rückstand in den Beuteln enthält 84 bis 85 Proc. Quecksilber, 10 bis 12 Proc. Silber und daneben etwas Kupfer, Blei, Antimon die bis zu 6 Proc. betragen können. Das Bleiamalgam läuft ziemlich leicht durch die Beutel hindurch, daher findet sich oft solches an den eisernen Wänden des untergestellten Kastens ausgeschieden, das aus 85 Proc. Quecksilber, 11 Proc. Blei und 3 Proc. Silber nebst etwas Kupfer besteht.

5) Zerlegung des Amalgams durch Erhitzung. Das „Ausglühen" des Amalgams, wodurch das Quecksilber vollständig entfernt wird, geschieht entweder unter der Glocke nach älterem Verfahren oder mit weniger Brennmaterialaufwand, geringerer Schwierigkeit der Leitung der ganzen Operation und geringerem Verlust an Quecksilber in Retorten. Die Glocken im Glockenofen springen häufig, die Operation ist, weil das Amalgam einen für die kräftige Einwirkung des Feuers keineswegs günstigen Platz hat, etwas langwierig, und man hat nur ganz empirische und keineswegs sichere Merkmale für die Beendigung der Operation. Der Verschluss durch Wasser ist zwar vollständig, doch ist nicht ganz leicht die passende Temperatur desselben zu erhalten, da zu kaltes Wasser leicht Explosionen veranlasst, zu warmes aber zu Quecksilberverlusten Anlass giebt. Aus diesen Gründen wird jetzt meist das Ausglühen in Retorten vorgenommen, die flachen Boden haben, und in welche auf Schüsseln von Gusseisen das Amalgam eingetragen wird. Je vier Schüsseln, jede etwa 1 Ctnr. Amalgam fassend, kommen in eine Retorte. Diese haben auf der hinteren Seite Abzugsröhren, welche in einen Condensationsraum münden. Das Feuern geschieht nach sorgfältigem Verschluss der Eintragsöffnung zu Anfang mit Torf, später mit Steinkohlen.

6) Raffiniren. Das „Tellersilber oder Ausglühmetall" ist keineswegs reines Silber, es enthält namentlich Kupfer, Blei und Antimon. Auf der Hütte selbst wird es nur so viel möglich von letzteren befreit, während ein Gehalt der ersteren gewöhnlich der Verkäuflichkeit nicht schadet und kein Hinderniss der Annahme an Münzwerkstätten ist. Das Raffiniren des Tellersilbers geschieht gewöhnlich auf den Amalgamirwerken nur durch Umschmelzen in gusseisernen Tiegeln in Flammofen. Man füllt den Tiegel, bedeckt ihn mit Kohlen und setzt, wenn die erste Silberportion geschmolzen ist, neues Metall zu, und fährt fort, bis der Tiegel gefüllt ist. Nachdem Alles geschmolzen, deckt man den Tiegel zu, und die Masse kommt in rotirende Bewegung, wodurch sich Schlacke ausscheidet, die etwas Silber enthält. Diese wird mit einem Löffel, der siebartig durchlöchert ist, abgeschöpft, so dass das geschmolzene Silber hindurchfliessen kann. Das Abschäumen wird fortgesetzt, bis die Oberfläche blank spiegelt, sodann mit Kohlenlösche gedeckt, und bei ver-

stärktem Feuer umgerührt, so lange sich neue Schlacke ausscheidet, die jedesmal abzuheben ist. Die Beendigung der Operation erkennt man durch Ziehen einer Probe, die man aus der Mitte des Tiegels nimmt, in Wasser granulirt und mit reiner Salpetersäure behandelt, welche bei Gegenwart von Antimon einen weissen unlöslichen Rückstand lässt.

Theils durch Verflüchtigung, theils durch Verstäuben und Zurückbleiben im Quecksilber ergiebt sich immer ein Verlust von $3^1/_2$ bis 4 Proc. Silber; der Verlust an Quecksilber beträgt in Freiberg 1,41 Loth auf den Centner Amalgamirerz.

Amalgamation von Kupferstein. An mehreren Orten hat man versucht, aus silberhaltigen Kupfersteinen das Silber durch Amalgamation zu gewinnen. Im Mansfeldschen ist diese Methode jetzt ziemlich verdrängt durch das Extractionsverfahren, das sich darauf gründet, dass das durch Rösten gebildete schwefelsaure Silberoxyd sich noch in Temperaturen sehr gut hält, in welchen die beiden anderen neben ihm durch Rösten aus Kupferstein erzeugten Sulphate des Eisens und Kupfers schon ihre Schwefelsäure abgegeben haben und in Wasser unlöslich geworden sind. Auch in Freiberg fielen die Versuche, die übrigens neuerdings wieder aufgenommen sein sollen, nicht befriedigend aus, da sich herausstellte, dass entweder unvollständige Gewinnung des Silbers, oder zu grosser Quecksilberverlust dabei sich ergiebt. Das Grundzügliche des Verfahrens, das von Schwarz zuerst in Ausführung gebracht wurde, ist: Pochen und Sieben des in Scheiben gerissenen in Wasser gelöschten Kupfersteins, und Einsumpfen desselben mit Kochsalz und Kalk, Wiedertrocknen und Rösten. Im Kalkzusatz ist also der wesentliche Unterschied von dem vorhergehenden Verfahren zu suchen, und dieser ist nöthig, weil der Kupferstein (der Mansfeldsche) 48 bis 53 Proc. Kupfer, 27 Proc. Eisen und 9 bis 10 Loth Silber im Centner enthält, und die beiden ersteren Metalle, Chloride bildend, auf das Quecksilber im darauffolgenden Anquickungsprocess zerlegend wirken und Quecksilberverlust veranlassen müssten, würden sie nicht durch die Gegenwart des Kalks in Oxydhydrate verwandelt.

Amalgamation von Schwarzkupfer. Diese findet sich in Ausführung an einigen Orten in Ungarn, Siebenbürgen und Böhmen. Das Silber findet sich im Schwarzkupfer in gediegenem Zustand, und dieses wird bei schwacher Rothglühhitze in Gegenwart von Kochsalz gechlort; auch das Kupfer nimmt unter diesen Umständen Chlor auf und das zunächst gebildete Kupferchlorid giebt, Chlorür werdend, die Hälfte seines Chlors an Silber ab. Die geröstete Masse wird auf ähnliche Weise, wie es mit den Silbererzen geschieht, in Fässern angequickt, mit dem Unterschied jedoch, dass anstatt Eisen Kupferkugeln genommen werden. Nachtheile dieser Gewinnungsart des Silbers aus Kupfererzen liegen in der Schwierigkeit, das Schwarzkupfer zu zerkleinern und die Berührung mit dem darin vertheilten Silber innig genug zu bewirken; für dieselbe, im Vergleich mit der Kupfersteinamalgamation, spricht aber die Verminderung der in Arbeit zu nehmenden Masse, da 3 Theile Kupferstein ungefähr einem Theil Schwarzkupfer, das all das Silber des ersteren enthält, entsprechen.

Amalgamation von Kobaltspeisen. Die Kobaltspeisen, eine Verbindung von Nickel und Kobalt mit Arsen, welche etwas Silber enthalten, werden zuweilen durch Amalgamation auf Silber verarbeitet, so z. B. in Oberschlema in Sachsen. Es werden dieselben gewöhnlich durch

Rösten für sich allein vom grösseren Theil ihres Arsengehaltes befreit, dann nach sorgfältigem Pochen und Mahlen mit reichlichem Zusatz von Kochsalz und, um dessen Zerlegung zu ermöglichen, unter Beigabe von Eisenvitriol geröstet. Es ist schwer zu erreichen, dass nicht rohe ungeröstete Speisetheilchen zurückbleiben.

II. Amerikanische oder Haufenamalgamation.

Diese hat nur Anwendung auf eigentliche Silbererze, die sich in Chili, Peru, Mexico finden und häufig nicht mehr als 2 bis 4 Loth Silber im Centner Erz enthalten. Die reichen Erze werden gewöhnlich verschmolzen, die ärmeren nur kommen zur Amalgamation, die mit Trockenpochen und darauf folgendem Mahlen mit Wasser beginnt. Das Mahlen geschieht in einer Vorrichtung, die Arrestre heisst und einige Aehnlichkeit mit den Thonmühlen der Porcellan- und Fayencefabriken hat. In einer Holzwanne mit ebenem Steinboden dreht sich vermittelst eines in der Mitte aufgestellten Wellbaumes ein Holzkreuz, zwischen dessen Speichen schwere Steine liegen, die es in kreisförmige Bewegung auf dem Boden der Wanne fortschiebt. Die schlammartig gewordene Masse wird in dem Amalgamirhof (Patio) aufgeschichtet, einer ebenen, zum Abfliesen des Wassers etwas geneigten Steinfläche. Man bildet zuerst kleinere Haufen (Montones), jeden von 15 bis 30 Ctnr., welchen 2 bis 20 Proc. Kochsalz zugesetzt werden, sodann werden dieser Haufen etwa 40 bis 50 zusammengeschüttet und eine sogenannte Torta gebildet, welche nach einigen Tagen entweder von Menschen oder Pferden oder Mauleseln durchgetreten wird, um das Kochsalz mit dem Erz innig zu mengen. Ist dies geschehen, so überstreut man die Torta mit „Magistral"; dies ist wenigstens der Hauptsache nach Eisensalz haltender Kupfervitriol, der durch Rösten von gepulvertem Kupferkies erzeugt wird, oder welchen man im Handel bezieht und zusetzt. Es soll zuweilen auch nur gerösteter Eisenkies als Magistral dienen, doch wird das Kupferoxyd haltende Salz weit vorgezogen. Die Angaben über die Mengen des zuzusetzenden Magistrals schwanken zwischen $^1/_2$ und 6 Proc. Es erfolgt nach dem Aufstreuen des Magistrals ein erneuertes Durchtreten. Der dritte nothwendige Zusatz ist das Quecksilber, das in drei Portionen vertheilt in Zeitzwischenräumen von 10 bis 20 Tagen, während welcher wiederholte Durchtretungen erfolgen, durch gewebte Stoffe gepresst, in möglichst feiner Vertheilung über die Haufen gestreut wird. Die Menge des zu incorporirenden Quecksilbers richtet sich nach dem Silbergehalte des Erzes, und beträgt durchschnittlich das sechsfache Gewicht des Silbergehalts. Die Beendigung der ganzen Operation wird an verschiedenen empirischen wohl nicht ganz zuverlässigen Merkmalen erkannt; Schlämmen der Masse und Untersuchung des Zustandes des zurückgebliebenen Amalgams ist das gewöhnlichste Mittel der Beurtheilung.

Die Erklärung des chemischen Vorgangs bei diesem Verfahren ist zuerst von Karsten, dann von Boussingault, und endlich von Malaguti und Durocher versucht worden. Sicher ist, dass dabei nur auf nassem Wege, wenn auch mit mehr Zeitaufwand das Nämliche erreicht wird, was in der europäischen Amalgamationsmethode durch Röstung und nachheriges Zusammenbringen mit Wasser, Eisen und Quecksilber bewirkt wird. Boussingault's Theorie ist folgende: Es steht fest, dass beim Zusammenbringen der Lösungen von Kupfervitriol mit Koch-

salz wechselseitige Zersetzung in Kupferchlorid und schwefelsaures Natron stattfindet. Das Kupferchlorid aber vermag nicht zerlegend auf das Schwefelsilber zu wirken, wenn nicht ein Ueberschuss von Kochsalzlösung zugegen ist. Nach Boussingault's Versuchen bildet sich bei einer Temperatur von 20° C. aus einem Gemische Schwefelsilber, Kupferchlorid und Kochsalzlösung neben unlöslichem Chlorsilber, Schwefelkupfer und Schwefel, etwas Kupferchlorür, welches, an sich schwerlöslich, nur durch Bildung eines Doppelsalzes mit Chlornatrium löslich wird. Dieses Kupferchlorür ist es, welches zerlegend auf Schwefelsilber unter Bildung von Schwefelkupfer wirkt. Das gebildete Chlorsilber ist bekanntlich in Kochsalzlösung etwas löslich und aus demselben wird durch Hinzufügen von Quecksilber, unter Bildung von Calomel — also unter starkem Quecksilberverlust — Silber ausgeschieden. Dass der Quecksilberverlust das 7- bis 8fache von jenem der europäischen Amalgamation ausmacht, ist ein allgemein zugegebener Erfahrungssatz.

Ein selteneres Verfahren, in Amerika in Ausführung, besteht in einer Combination der beschriebenen amerikanischen Methode mit der Fässeramalgamation. Die Bearbeitung in Haufen anstatt des Röstens ist bei derselben beibehalten, das Anquicken aber wird in Fässern vorgenommen.

Diese Methode bietet sonst aber nichts Eigenthümliches, so dass sie keiner besonderen Beschreibung bedarf. *By.*

Amalinsäure, ein von Rochleder entdecktes Zersetzungsproduct des Caffeïns (s. d. Verwandlung durch Chlor).

Amanitin hat le Tellier eine eigenthümliche Substanz genannt, welche sich im Fliegenschwamme, *Agaricus muscarius s. Amanita muscaria*, sowie in *Agaricus bulbosus* findet und die berauschende, ja tödtliche Wirkung hervorbringt, welche auf den Genuss jener Schwämme folgt. Dieser Stoff ist übrigens noch nicht rein dargestellt. Man presst, nach le Tellier, die Schwämme aus, erhizt den Saft, bis das darin befindliche Eiweiss geronnen ist, filtrirt und setzt basisch-essigsaures Blei im Ueberschuss zu. Die vom Niederschlage abgeschiedene Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und zum Extract verdunstet. Dieses reagirt alkalisch und wirkt giftig. Die alkalische Reaction rührt vielleicht von essigsaurem Kali her, welches beim Abdampfen alkalisch geworden. Neutralisirt man mit Schwefelsäure oder Oxalsäure und dampft ab, so schiessen zuerst Krystalle eines reineren Salzes an, darnach bilden sich gefärbte Krystalle, welche giftig wirken und nach le Tellier's Meinung eine Verbindung des ersteren Salzes mit Amanitin sind.

Das Amanitin wird durch Kochen nicht zersetzt. Es ist sehr löslich in Wasser, kann aber weder durch Alkohol noch Aether aus dem giftigen Extracte ausgezogen werden. Säuren, Alkalien und alkalische Erden fällen es aus der wässerigen Lösung nicht.

Spätere Untersuchungen des Fliegenschwamms sind von Apaiger angestellt [1]). Derselbe enthält, nach ihm, eine Säure und eine organische Basis und sonderbarer Weise soll nicht diese, sondern die Säure der giftige Stoff sein. Für die Basis hat Wiggers [2]) den Namen Amanitin vorgeschlagen. Zur Darstellung derselben wird der Schwamm aus-

---

[1]) Buchn. Repert. Bd. VII, S. 289. — [2]) Canstatt's Jahresber. 1851, S. 28.

gepresst, der Pressrückstand noch zweimal mit Wasser macerirt und wieder gepresst. Die vereinten Flüssigkeiten werden mit Bleizucker vollständig ausgefällt, filtrirt, durch Destillation zur Hälfte abgedampft, filtrirt und mit basisch essigsaurem Blei präcipitirt, wieder filtrirt, mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit und durch nochmalige Destillation bis zur Syrupsconsistenz eingeengt. Dieser Syrup reagirt sauer, man neutralisirt mit Ammoniak und setzt eine Lösung von Gerbsäure hinzu, wodurch ein reichlicher Niederschlag entsteht, der noch feucht mit einer angemessenen Menge Kalkhydrat gemischt und darauf einige Mal mit 90procentigem Alkohol ausgezogen wurde. Die alkoholische Flüssigkeit reagirt alkalisch, man neutralisirt sie mit Schwefelsäure und dampft sie vorsichtig zur Extractdicke ab. Der Rückstand wird mit einer Mischung von 2 Thln. Alkohol und 1 Thl. Aether behandelt, die Lösung filtrirt, unter Zusatz von etwas Wasser verdampft und endlich mit Aetzbaryt im Destillationsapparate behandelt. Es geht eine klare Flüssigkeit über, welche zuerst aasartig, dann dem Coniin ähnlich riecht, fade und muffig schmeckt und alkalisch reagirt. Goldchlorid wird davon reducirt; Gerbsäure, Quecksilberchlorid und Bleizucker geben damit weisse Niederschläge.

Die erwähnte giftig wirkende Säure (Muscarsäure Wiggers) findet sich in den zuerst erhaltenen Bleiniederschlägen.

Wenn man Fliegenschwamm mit Kalilauge zerreibt und erwärmt, so entwickelt sich ein sehr übler Geruch, nicht unähnlich dem, der sich aus Heringslake, *Secale cornutum* und *Chenopodium olidum* bei gleicher Behandlung entwickelt. Es ist daher wahrscheinlich, dass der Fliegenschwamm eine gepaarte Ammoniakbase enthält. *Wp.*

Amaphenase, syn. mit Anilin.

Amarerythrin, syn. mit Erythrinbitter u. Pikroerythrin.

Amarin (Benzolin, Pikramin), eine sauerstofffreie Base, welche bei Einwirkung von Hitze oder beim Kochen mit Alkali, aus dem isomeren Hydrobenzamid, wahrscheinlich durch Umsetzung seiner Elemente, entsteht, sowie bei der trockenen Destillation von schwefligsaurem Benzoylwasserstoff-Ammoniak mit Kalk (s. Benzoylwasserstoff, Abkömmlinge).

Amaron nennt Laurent ein Product, welches durch trockene Destillation mehrerer sauerstofffreier Stickstoff haltender Verbindungen sich bildet, namentlich des Benzoylazotids und des Azobenzoyls (s. Bittermandelöl, Verwandlungen).

Amaryl nannte Laurent einen Körper, den er später selbst als unreines salpetersaures Lophin erkannte.

Amarythrin, syn. mit Erythrinbitter.

Amasatin, syn. mit Isamid s. Isatinamide (erste Aufl. Bd. IV, S. 129).

Amausen, syn. mit Glasflüsse s. Glas.

Amausit, syn. für dichter Feldspath.

Amazonenstein. Ein durch Kupferoxyd spangrün gefärbter Orthoklas, der sich besonders am Ilmensee in Russland findet. Auch in Norwegen kommt er vor. Wird zu Schmucksachen verarbeitet.

Th. S.

Amblygonit, ein von Breithaupt entdecktes, zu den fluorhaltigen Phosphaten gehöriges Mineral, dessen chemische Constitution sich nach Rammelberg's Analyse durch die Formel



$$(5\,Al_2O_3\,.\,3\,PO_5 + 5\,RO\,.\,3\,PO_5) + (Al_2F_3 + RF)$$

ausdrücken lässt, in welcher Formel RO Lithion und Natron bedeutet. Die entsprechende, der Analyse sehr nahe kommende procentale Zusammensetzung ist: 47,9 Phosphorsäure, 8,4 Fluor, 34,5 Thonerde, 6,9 Lithion und 6,0 Natron. Berzelius und G. Rose haben andere Formeln für den Amblygonit in Vorschlag gebracht; man sehe darüber Rammelberg's Handwörterbuch. Das Zugleichauftreten eines bedeutenden Lithion- und Natron-Gehaltes im Amblygonit bewirkt, dass dieses Mineral durch die Löthrohrflamme seinen Lithiongehalt nur schwach zu erkennen giebt; es färbt die Löthrohrflamme mehr gelb als roth, und schmilzt dabei zu einem klaren Glase. Uebrigens giebt der Amblygonit Reactionen auf Phosphorsäure und Fluor. Von Salzsäure wird er schwierig, von Schwefelsäure leichter zersetzt und aufgelöst. Aus der schwefelsauren Auflösung fällt Ammoniak phosphorsaure Thonerde. Kommt in derben, nach einem rhombischen Prisma von 106° 10′ spaltbaren Massen vor. Ist bisher nur bei Chursdorf und Arnsdorf unweit Penig in Sachsen gefunden worden, und zwar sehr selten.

Th. S.

Ambra[1]), *Amber*, *Amber gris*, *Ambra grisea*, heisst ein früher sehr geschätztes, nun aber beinahe gänzlich obsoletes Arzneimittel, über dessen Ursprung und Natur die abweichendsten und wunderlichsten Ansichten aufgestellt sind, ohne dass man bis auf den heutigen Tag darüber ins Klare gekommen wäre. Die Ambra findet man am häufigsten in den wärmeren Erdregionen auf dem Meere schwimmend, oder an die Küsten ausgeworfen; die beste kommt von Madagascar, Surinam und Java. Seitdem man sie im Darmcanal der Pottwale angetroffen hat, machte sich mehr und mehr die Ansicht geltend, wonach sie ein pathologisches Product dieser Thiere, analog vielleicht den Darm- oder Gallensteinen, wäre. Hierauf lässt auch ihre chemische Zusammensetzung am ehesten schliessen. Uebrigens hat man sie für alles Mögliche, für ein Gummi, für ein aus Bäumen ausgeflossenes Harz, eine Art Kampher, einen Pilz, für den Koth der Wale, das Fettwachs eines todten Seefisches, u. a. m. gehalten. Th. Martius ist der Meinung, dass die von den Alten als äusserst angenehm und lieblich riechend beschriebene Ambra von unserer Ambra, die nichts weniger wie angenehm riecht, verschieden gewesen sein müsse; wahrscheinlich sei sie der lieblich riechende Balsam eines Baumes gewesen, der als Copalmbal-

---

[1]) Bouillon Lagrange, Ann. de Chim. T. XLVII, p. 68. Trommsd. Journ. Bd. XII, S. 2, 250. — Bucholz, Trommsd. Journ. Bd XVIII, 1, S. 28; Uebersicht der Versuche von Rose, etc. — Juch, Berl. Jahrb. Bd. III, 138 Rose: ebendas. Bd. III, S. 167. — John, Berl. Jahrb. Bd. XIX, S. 93. — Pelletier et Caventou, Journ. de Pharm. T. VI, p. 49; Trommsd. Journ. Bd. IV, 2, S. 388. — Pelletier, Annal. der Chem. und Pharm. Bd. VI, S 24. — Herberger, Th. Martius' Lehrb. d. pharm. Zoologie. 1838, S. 68.

sam (von *Liquidambar styraciflua Linn.*) in der neuesten Zeit wieder im Handel vorgekommen ist.

Die nun Ambra genannte und unzweifelhaft von den Pottfischen stammende Substanz ist undurchsichtig, von dunkelgraubrauner bis ins Gelblichbraune ziehender Farbe, auf dem Bruche lässt sie mehrere Schichten erkennen, und in manchen Stücken findet man die Schnäbel eines Dintenfisches: der *Sepia moschata* und *octopedia*, und Ueberreste anderer Seethiere, welche die Nahrung der Pottfische ausmachen. Beim Erwärmen und Kochen verbreitet sie einen eigenthümlichen Geruch, sie ist nicht besonders hart, vielmehr zähe, erweicht bei der Wärme der Hand, und lässt sich zwischen den Fingern zerdrücken. Ihr specifisches Gewicht wurde 0,908 bis 0,92 gefunden. Auf Platin erhitzt, fängt sie Feuer, verbrennt mit russender Flamme, und hinterlässt etwas graue Asche. In kaltem Weingeist löst sich die Ambra wenig, reichlicher in kochendem, am vollständigsten in Aether. Die Ambra ist wiederholt chemisch untersucht worden, so namentlich von Proust, Boullion la Grange, Juch, Rose, Bucholz, John, Pelletier, Caventou und Herberger. Als Hauptbestandtheil der Ambra ergaben die Analysen übereinstimmend das sogenannte Ambrafett, Ambrain (vgl. diesen Artikel). Unter den Destillationsproducten der Ambra glaubte Juch Bernsteinsäure gefunden zu haben, Boullion la Grange fand Benzoësäure darin, ebenso John. Juch fand bei der Destillation der Ambra mit Wasser 13 Proc. eines flüchtigen angenehm riechenden Oeles; die anorganischen Bestandtheile enthalten, nach Herberger, Kohlensäure und phosphorsauren Kalk, Spuren von Eisenoxyd, und Chloralkalien.

Die Ambra wurde früher in der Form der sogenannten Amberessenz und als Riechmittel gebraucht. Im Handel wird sie gewöhnlich in bleiernen Dosen von etwa 2 Pfd. versendet. Die in älteren Handbüchern vielfach besprochene künstliche Ambra soll, nach Th. Martius, ein Gemisch aus Olibanum, Sagapenum, Moschus und anderen stark riechenden Substanzen sein. *(L.) G-B.*

Ambra, flüssiger, syn. mit Storax, flüssiger (s. d.).

Ambra, gelber, syn. mit Bernstein.

Ambrafett, Amberfett, Ambrain, Amberharz, Amberstoff. Der Hauptbestandtheil der Ambra ist ein krystallisirbarer, dem Cholestearin sehr ähnlicher Körper, welchen man ganz in derselben Weise aus der Ambra erhält, wie das Cholestearin aus den Gallensteinen, nämlich durch Behandlung mit kochendem Alkohol von 83°, woraus das Ambrain beim Erkalten der filtrirten Auflösung herausfällt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol wird es rein erhalten.

Das Ambrain krystallisirt in glänzend weissen, zarten, kugelförmig gruppirten Nadeln, besitzt einen angenehmen, wahrscheinlich aber von einem beigemengten flüchtigen Oele herrührenden Geruch, keinen Geschmack, schmilzt bereits bei 35° C. (Pelletier und Caventou), sublimirt (?) bei 100° C. ohne Rückstand. Es ist in Alkohol und Aether, fetten und flüchtigen Oelen löslich, in Wasser unlöslich. Es lässt sich mit kaustischen Alkalien durchaus nicht verseifen, woraus sich ergiebt, dass der Name Ambrafett vom begrifflichen Standpunkte unpassend ist, und wurde nach Pelletier durch Behandlung mit Salpeter-

säure in eine eigene stickstoffhaltige Säure, die Amberfettsäure, verwandelt. Pelletier fand das Ambrain zusammengesetzt aus 83,38 Proc. Kohlenstoff, 13,30 Proc. Wasserstoff, und 3,32 Proc. Sauerstoff. Vergleicht man diese Zusammensetzung mit der des Cholestearins, so frappirt die grosse Uebereinstimmung, die übrigens auch in den Eigenschaften zu Tage tritt. Es wäre daher wohl möglich, dass das Ambrain unreines Cholestearin, und durch die Beimengung eines anderen Körpers seine abweichende Krystallform, sein viel niedrigerer Schmelzpunkt und sein um etwa 2 Proc. höherer Wasserstoffgehalt bedingt wäre. Ebenso möglich aber wäre es, dass das Ambrain ein dem Naphtalin ähnlicher fester Kohlenwasserstoff sein würde. Eine Wiederaufnahme des Gegenstandes wäre jedenfalls sehr wünschenswerth und anzurathen, wenn man in den Stand gesetzt würde, unzweifelhaft echte Ambra sich zu verschaffen. Die einzige eingehendere Untersuchung des Ambrafettes rührt von Pelletier her, doch war dasselbe schon Bucholz als ein eigenthümliches bekannt. Einzelne Ambrasorten enthalten an 85 Proc. Ambrafett (Locke). *(L.) G-B.*

Ambrafettsäure, Amberfettsäure, Ambrasäure. Wird Ambrain so lange mit Salpetersäure gekocht, bis keine rothen Dämpfe mehr gebildet werden, so ist das Ambrain, nach Pelletier und Caventou, in die sogenannte Ambrafettsäure verwandelt, welche in der Salpetersäure gelöst bleibt. Die saure Flüssigkeit wird abgedampft, unter Zusatz von kohlensaurem Bleioxyd mit Wasser gekocht, bis das Wasser kaum mehr sauer reagirt, und das gebildete salpetersaure Bleioxyd durch Waschen entfernt. Die rückständige Masse löst man in kochendem Weingeist, woraus nach dem Erkalten der filtrirten Lösung die Ambrafettsäure anschiesst. Nach Pelletier und Caventou's Beschreibung stellt dieselbe kleine farblose, in Masse gesehen gelbliche tafelförmige Krystalle dar, ist in Wasser sehr wenig löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether und giebt wenig beständige gelb gefärbte Salze, welche nicht krystallisirbar zu sein scheinen. Die Säure enthält, nach Pelletier, Stickstoff, und würde nach des Letzteren Analyse bestehen aus 51,96 Kohlenstoff, 7,07 Wasserstoff, 8,59 Stickstoff, 32,37 Sauerstoff. Die Ambrafettsäure ist daher entweder eine Nitrosäure, oder der Stickstoff ist Verunreinigung, und dieselbe ist Choloidan- oder Cholsterinsäure, wenn nämlich das Ambrafett sich als Cholestearin herausstellen würde. *(L.) G-B.*

Ameisengeist s. Ameisenspiritus

Ameisenöl. Marggraf erhielt bei wiederholter Destillation von Ameisen mit Wasser ein flüchtiges farbloses Oel von mildem Geschmack, welches den Geruch nach Ameisen zeigt.

Beim Auspressen der Ameisen wird ein fettes durchsichtiges Oel erhalten, welches gelb ist und bei niederer Temperatur fest wird. Beide Oele sind nicht weiter untersucht.

Bei der Destillation von Zucker, Stärkmehl u. s. w. mit Schwefelsäure oder mit Schwefelsäure und Braunstein, wird ein flüchtiges Oel erhalten, welchem Döbereiner, der es zuerst bemerkte, den unpassenden Namen „künstliches Ameisenöl“ gab, ohne dass er eine Aehnlichkeit desselben mit dem aus den Ameisen erhaltenen Oel nachgewiesen

hätte; dieses „künstliche“ Oel ist später von Stenhouse und von Fownes untersucht und als Furfurol bezeichnet (s. d. Art.).

(*H. K.*) *Fe.*

Ameisensäure (Amylonsäure. — Pyrogensäure. — Formylsäure. *Acidum formicum, Acide formique*). Eine der sauerstoffreichsten organischen Säuren, deren Vorkommen in den Ameisen ihr den Namen gegeben hat; ihre empirische Zusammesetzung wird durch die Formel $HO . C_2 HO_3$ bezeichnet; sie kann betrachtet werden als das höhere Oxyd des Radicals Formyl $C_2 H$, einem Homolog des Acetyls, daher der Name Formylsäure; Kolbe bezeichnet das Formyl als ein gepaartes Radical $H . C_2$, und die Formel der Säure ist dann $HO . H . C_2, O_3$. Sie steht zum Methylalkohol in derselben Beziehung wie die Essigsäure zum Weingeist, und es lässt sich, wie in dieser, wohl ein sauerstoffhaltendes Radical Formoxyl $C_2 HO_2$ annehmen. Die Ameisensäure ist das unterste Glied in der Reihe der Säuren, deren Hydrate durch die empirische Formel $2 (C_n H_n) O_4$ ausgedrückt werden können, und deren obere Glieder die sogenannten fetten Säuren bilden.

Die Ameisensäure findet sich im freien Zustande in der Ameise (*Formica rufa*), welche sie als Vertheidigungsmittel dem Feinde entgegenspritzt; die Säure war schon von Marggraf, später von Arvidson, von Hermbstädt und von Richter untersucht; nachdem dann Fourcroy und Vauquelin die Säure für ein unreine Essigsäure erklärt hatten, zeigten Gehlen und dann Suersen die Eigenthümlichkeit derselben; Liebig gab darauf die Zusammensetzung der Säure an, welche dann noch von Döbereiner, Göbel, Liebig, Pelouze u. A. m. untersucht worden ist. Die Säure findet sich ausser in den Ameisen auch in den Raupen, und bildet namentlich die schädliche Substanz, welche sich unter Anderem in der Processionsraupe (*Bombyx processionea*) findet, und zwar in freiem Zustande sowohl in den Körpern wie besonders in den Fäces, und in den hohlen leicht zerbrechlichen Haaren derselben (Fr. Will [1]). Die Säure findet sich auch in manchen Secreten des menschlichen Körpers, im Blute, im Harn [2]), in der Milzflüssigkeit, sowie in der Fleischflüssigkeit [3]) und im Schweiss der Menschen [4]).

Die Ameisensäure findet sich auch im Pflanzenreiche, zum Theil wohl als Zersetzungsproduct; sie ist frei in dem Saft der Brennnesseln enthalten [5]), dann in den Nadeln von Fichten, etwas reichlicher in den abgefallenen, als in den frisch getrockneten grünen [6]); im Kiefernreisig, welches zuerst als Unterstreu gedient und dann im Haufen aufgeschichtet durch Fäulniss schwarz geworden, ist sie vielleicht wenigstens durch Oxydation des Terpentinöls entstanden [7]); sie findet sich im käuflichen Terpentinöl, und ertheilt diesem saure Reaction [8]); sie entsteht

[1]) Fr. Will, Froriep's Notizen Bd. VII, S. 141; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1848, S. 546. — [2]) Campbel, Chem. Gazet. 1853, p. 310; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 436. — [3]) Scheerer, Verhandl. der phys.-med. Gesellsch. in Würzburg Bd. II, S. 298; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 196; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 597; 1849, S. 531. — [4]) Schottin, Arch. für phys. Heilkunde Bd. XI, S. 73; Vierteljahrschrift f. prakt. Pharm. Bd. II, S. 54; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 704. — [5]) v. Gorup-Besanez, Repert. d. Pharm. [2.] Bd. IV, S. 29; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 334. — [6]) Aschoff, Brand. Arch. d. nordd. Apoth. [2.] Bd. XL, S. 274; Pauls, Jahrb. f. prakt Pharm. Bd. XXIII, S 1. — [7]) Redtenbacher, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVII, S. 148. — [8]) Weppen, Annal. d Chem. u. Pharm. Bd. XXXIV, S. 235.

hier durch Oxydation des Oels an der Luft [1]), schneller noch bei Gegenwart von Blei oder Bleioxyd, oder wenn das Terpentinöl mit chromsaurem Bleioxyd und verdünnter Schwefelsäure destillirt wird. Beim Aufbewahren von Terpentinöl in Bleigefässen bilden sich selbst Krystalle von ameisensaurem Bleioxyd [2]). Die Säure soll auch in dem Mineralwasser von Prinzhofen bei Straubing [3]) enthalten sein; nach Lehmann findet sie sich im Marienbader Mineralmoor. Scheerer [4]) hat in neuester Zeit unzweifelhaft nachgewiesen, dass das Mineralwasser von Brückenau flüchtige Säuren enthalte, hauptsächlich Ameisensäure (85 Procent der flüchtigen Säuren), dann Essigsäure, Buttersäure und Propionsäure.

Die Ameisensäure entsteht häufig durch Oxydation organischer pflanzlicher wie thierischer Stoffe; Döbereiner bemerkte zuerst, dass sie sich bei der Destillation von wässeriger Weinsäure mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure bilde; jetzt weiss man, dass sie aus Zucker, Stärkmehl, Cellulose und den meisten vegetabilischen Körpern bei gleicher Behandlung erhalten wird; sie bildet sich auch bei der Destillation der genannten Körper mit Schwefelsäure allein oder mit Phosphorsäure oder mit Zinnchlorid, sowie mit Chromsäure oder Salpetersäure, und auch bei der Destillation mit Chlorkalk [5]), der freien Kalk enthält; bei der Oxydation von Senföl, von Knoblauchöl mit Chromsäure oder Salpetersäure, von rohem Asafötidaöl mit Natronhydrat, sowie bei der trockenen Destillation von dem gummiartigen Bestandtheil der Asafötida [6]), bei der Destillation von Glycerin mit Bleihyperoxyd, von Albumin, Caseïn, Fibrin und Leim mit Chromsäure, sowie mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure [7]), oder mit Chlorkalk. Sie bildet sich häufig als Product der Zersetzung anderer organischer Verbindungen, so neben Ammoniak bei der Zersetzung der Cyanwasserstoffsäure durch starke Säuren oder Alkalien; bei Zersetzung des Chlorals durch Alkalien; bei der Oxydation von Methyloxydhydrat mit Salpetersäure, Chromsäure, oder Braunstein und Schwefelsäure, und durch Einwirkung von Kali-Kalkhydrat darauf; bei der trockenen Destillation verwitterter Oxalsäure, für sich in geringerer Menge, leichter beim Erhitzen von Oxalsäure mit Mannit auf 110° C. (Knop) oder mit Glycerin auf 100° C. (Berthelot); bei der Destillation zersetzten braunen Aldehyd-Ammoniaks mit Baryt [8]). Die Ameisensäure ist ferner ein constantes Zersetzungsproduct aller übrigen Formylverbindungen, des Formylchlorids, Jodids, Bromids u. s. w., beim Behandeln derselben mit alkoholischer Kalilösung. Auch die Chloressigsäure (Trichloracetoxylsäure S. 101) giebt beim Kochen mit Kalilauge Formylsäure als weiteres Zersetzungsproduct des anfänglich gebildeten Formylchlorids. Unter Einwirkung von angefeuchtetem Kalihydrat verbindet sich das Kohlenoxyd mit Wasser zu Ameisensäure: ½ Liter Kohlenoxyd mit 10 Gramm etwas angefeuchtetem Kalihydrat in einem

---

[1]) Weppen, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLI, S. 294. — [2]) Laurent, Rev. scient. T. X, p. 126. — [3]) Pettenkofer, Kastn. Arch. Bd. VII, S. 104. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIX, S. 257. — [5]) Bastik, Pharm. Transact. T. VII, p. 467; Pharm. Centralbl. 1848, S. 825. — [6]) Hlasiwetz, Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXI, S. 23; Bd. LXXVI, S. 294; Wien. Akad.-Ber. 1850, Juli, S. 171; Pharm. Centralbl. 1850, S. 4; 1851, S. 81; Jahresber. v. Liebig u. Kopp, 1849, S. 439; 1850, S. 491. — [7]) Guckelberger, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 39; Pharm. Centralbl. 1848, S. 17. 34. 58; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1848, S. 847 u. ff. — [8]) Aderholt, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVI, S. 375; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 438.

zugeschmolzenen Kolben 70 Stunden im Wasserbad auf 100°C. erhitzt, geht vollständig in Ameisensäure über. Die Bildung der Ameisensäure erfolgt hier bei 220° C. schon in 10 Stunden; bei gewöhnlicher Temperatur findet sie auch statt, aber selbst nach Monaten haben sich nur sehr geringe Quantitäten gebildet. Wie das Kalihydrat wirkt auch der kaustische Baryt, selbst kohlensaures Kali bewirkt die Bildung der Ameisensäure eben so rasch wie das reine Alkali (Berthelot [1]).

Man erhält die Ameisensäure direct durch Destillation der braunen Ameisen, doch nur sehr verdünnt; die Thiere werden durch Eintauchen in kochendes Wasser getödtet, dann in einem Mörser zerstossen und darauf mit dem nämlichen Wasser, in welchem sie getödtet wurden, in einer Destillirblase übergossen und destillirt, mit viel Wasser verdünnt, wobei die Ameisensäure, zugleich aber auch ein flüchtiges Ameisenöl (s. d. Art.) übergeht. Der in der Blase bleibende Rückstand enthält noch Ameisensäure, neben Aepfelsäure, er wird daher ausgepresst; $^1/_3$ der Flüssigkeit wird mit Bleioxyd digerirt, die übrigen $^2/_3$ werden mit kohlensaurem Kalk gesättigt und dann mit der bleihaltenden Lösung gefällt; die Flüssigkeit wird von dem gefällten äpfelsauren Bleioxyd abfiltrirt und nachdem sie etwas eingedampft ist, mit Schwefelsäure destillirt (Berzelius). Oder man kann gleich die Ameisen nach dem Zerstossen zuerst auspressen, den Saft mit kohlensaurem Alkali sättigen, und nach dem Eindampfen mit Schwefelsäure destilliren.

Viel häufiger als aus den Ameisen stellt man die Ameisensäure aus verschiedenen organischen Körpern dar, indem man diese mit Schwefelsäure, mit oder ohne Zusatz von Manganhyperoxyd destillirt; diese Methoden sind bequemer und liefern verhältnissmässig eine grössere Ausbeute, als bei Anwendung von Ameisen erhalten wird. Döbereiner hatte zuerst eine solche Vorschrift gegeben; man destillirt, nach ihm, ein Gemenge von 10 Thln. Weinsäure mit 14 Thln. Braunstein und 30 bis 45 Thln. Wasser in einer geräumigen Retorte. Die Weinsäure liesse sich hier durch Weinstein und Schwefelsäure ersetzen; es ist jedoch jedenfalls, in Rücksicht auf den Preis, zweckmässiger, Zucker, Stärkmehl oder ähnliche Substanzen anzuwenden, und hierfür sind verschiedene Vorschriften angegeben.

Ein Theil Zucker in 2 Thln. Wasser gelöst wird mit $2^1/_2$ bis 3 Thln. fein gepulvertem Braunstein in einer kupfernen Blase gemengt; das Gemenge wird auf 60° C. erwärmt und nach und nach unter Umrühren 1 Thl. Schwefelsäure, welche zuerst mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist, zugesetzt; es findet sogleich heftiges Aufbrausen und Bildung von Ameisensäure statt, daher die Blase rasch mit dem Kühlapparat verbunden werden muss. Wenn die erste heftige Einwirkung vorüber ist, setzt man noch 2 Thle. Schwefelsäure, auch mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt, hinzu, und destillirt, sobald das heftige Aufschäumen nachgelassen hat, die Mischung bis zur Trockne. Wegen des starken Aufschäumens muss die Destillirblase wenigstens das 15fache Volumen der Mischung fassen können (Döbereiner). Man erhält 5 Thle. verdünnte Ameisensäure von 1,02 specif. Gewicht

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. T. XLI, p. 955; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 125; Pharm. Centralbl. 1856, S. 16; ausführlicher Annal. de chim. et phys. [3.] T. XLVI, p. 477.

bei 12° C., von welcher 100 Thle. 7,13 Thle. trockenes kohlensaures Natron sättigen.

Statt Zucker kann man vortheilhafter Stärkmehl anwenden; man nimmt 1 Thl. Stärke, 4 Thle. feingepulverten Braunstein und 4 Thle. Wasser und setzt dann unter beständigem Umrühren nach und nach 4 Thle. concentrirter Schwefelsäure hinzu. Durch einige Hände voll Stroh, welche man unter der Blase verbrennt, steigert man die Temperatur so weit, dass die Mischung anfängt sich aufzublähen und in die Höhe zu steigen; man setzt dann den Helm auf und destillirt, bis $4^1/_2$ Thle. Flüssigkeit übergegangen sind. Das Destillat hat ein specif. Gewicht von 1,025 bei 12° C.; 100 Thle. desselben sättigen 10,6 trockenes kohlensaures Natron.

Zur Darstellung der Säure in gläsernen Retorten muss die Menge des Wassers vermindert werden, um das Uebersteigen zu verhüten, doch muss die Retorte immer das 10fache der Mischung fassen können. Am zweckmässigsten ist dann das folgende Verhältniss: 10 Stärke, 37 Manganhpyeroxyd, 80 Schwefelsäure und 30 Wasser; aus diesen Mengen erhält man 3,35 Thle. Ameisensäure von 1,042 specif. Gewicht, von welcher 100 Thle. 15 trockenes kohlensaures Natron sättigen (Liebig).

Cloez wendet ein ähnliches Verhältniss der einzelnen Materialien an, er mengt 500 Grm. Stärkmehl mit 2000 Grm. Braunstein, setzt in einem 25 bis 30 Liter fassenden Destillirapparat 2000 Grm. Schwefelsäure zu, welche mit 2 Liter Wasser verdünnt ist, und destillirt. In dem Maasse, als Flüssigkeit überdestillirt, giebt man heisses Wasser nach, und destillirt so nach und nach 12 bis 15 Liter Flüssigkeit über, welche im Ganzen etwa 412 Grm. Ameisensäure enthält [1]).

Mit chromsaurem Kali stellen Rogers [2]) die Ameisensäure dar, indem sie 200 Grm. saures chromsaures Kali mit etwa 166 Grm. Wasser und 300 Grm. Rohrzucker in einer passenden mit dem Kühlapparat verbundenen Retorte erwärmen, und dann 30 Grm. Schwefelsäurehydrat hinzusetzen. Es tritt sogleich eine heftige Reaction ein, so dass Ameisensäure überdestillirt; sobald die Flüssigkeit erkaltet ist, werden noch 80 Grm. Wasser und 30 Grm. Schwefelsäure hinzugesetzt, worauf etwa 120 Grm. Flüssigkeit abdestillirt werden; sie sättigen nahe 8 Grm. trockenes kohlensaures Natron.

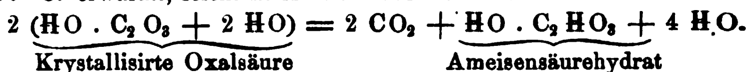
Ameisensäure bildet sich auch bei der Destillation von Zucker, Stärkmehl oder Holzfaser mit Schwefelsäure allein, ohne Zusatz von Braunstein, und dieses Verfahren scheint vortheilhafter, weil kein so starkes Aufblähen stattfindet, daher kleinere Gefässe anwendbar sind, und weil auch durch das Manganhyperoxyd, namentlich wenn im Ueberschuss genommen, sich leicht ein Theil der Ameisensäure zu Kohlensäure oxydirt.

Man bringt in eine Glasretorte oder in eine kupferne Blase (Stenhouse), welche etwa das fünffache Volumen der Mischung fassen kann, 1 Vol. Roggen, Weizen oder Hafer in ganzen Körnern, oder grob zerstossenen Mais, 1 Vol. Wasser und 1 Vol. Schwefelsäurehydrat, und erhitzt das Gemenge, bis es schwarz geworden ist; man lässt nun erkalten und setzt noch 1 Vol. Wasser hinzu, und destillirt dann 1 Vol. Flüs-

[1]) Journ. de chim. méd. [3.] T. IV, p. 306; Jahresber. v. Liebig und Kopp 1848, S. 546; Ann. de chim. et phys. T. XLVI, p. 484. — [2]) Chem. Gaz. 1846, Nr. 92, S. 321.

sigkeit ab. Zu dem Rückstand setzt man nach dem Erkalten nochmals 1 Vol. Wasser und erhält durch wiederholte Destillation ein gleiches Volumen Flüssigkeit. Das erste Destillat ist concentrirtere und reinere Ameisensäure, das zweite Destillat ist verdünnter und enthält auch schweflige Säure; beide Destillate enthalten Furfurol [1]).

Die angegebenen Darstellungsweisen machen es immer schwierig, grössere Mengen reiner Ameisensäure zu erhalten, da kupferne Gefässe leicht leiden, während Glasgefässe schwierig von hinreichender Grösse zu haben sind. Berthelot [2]) hat nun in neuester Zeit eine Methode angegeben, aus Oxalsäure Ameisensäure darzustellen, ein Verfahren, bei welchem man ohne Anwendung grösserer Gefässe grosse Mengen der Säure rein erhalten kann, und das daher bei Weitem vortheilhafter erscheint, als alle bisher bekannten Methoden. Berthelot's Verfahren beruht darauf, dass krystallisirte Oxalsäure, mit Glycerin auf ungefähr 100° C. erwärmt, leicht in Ameisensäure und Kohlensäure zerfällt:



$$2\,\underbrace{(HO\,.\,C_2O_3 + 2\,HO)}_{\text{Krystallisirte Oxalsäure}} = 2\,CO_2 + \underbrace{HO\,.\,C_2HO_3}_{\text{Ameisensäurehydrat}} + 4\,HO.$$

Zur Darstellung der Ameisensäure aus Oxalsäure bringt man in einen Kolben von etwa 2 Liter oder etwas mehr Inhalt, 1000 Grm. krystallisirte Oxalsäure mit ebenso viel syrupdickem Glycerin und 100 bis 200 Grm. Wasser. Der Kolben wird mit einem Kühlapparat verbunden, und 12 bis 15 Stunden auf eine 100° C. nicht übersteigende Temperatur erhitzt; hierbei zeigt sich bald eine lebhafte Gasentwickelung durch entweichende Kohlensäure, während nur etwas schwachsaures Wasser überdestillirt, die meiste gebildete Ameisensäure aber mit dem Glycerin verbunden bleibt. Der Rückstand wird nun mit $^1/_2$ Liter Wasser gemischt und dann destillirt. In dem Maasse, als Flüssigkeit abdestillirt, setzt man dem Rückstand wieder Wasser zu, bis im Ganzen etwa 6 bis 7 Liter Destillat erhalten sind. Der Rückstand ist fast reines Glycerin, welches von Neuem und wiederholt zur Zersetzung von Oxalsäure verwendet werden kann. Das Destillat ist reine wässerige Ameisensäure. Man erhält so von 100 Thln. käuflicher krystallisirter Oxalsäure 35 Thle. Ameisensäurehydrat; der Rechnung nach hätte man 36,5 Thle. erhalten sollen, der geringe Verlust erklärt sich zum Theil schon durch die Unreinigkeiten der käuflichen Säure.

Die nach einer der zuerst angegebenen Methoden erhaltene Ameisensäure ist immer sehr verdünnt, sie ist überdies durch Furfurol (s. d. Art.) milchig getrübt und enthält, wenn bei Anwendung von Schwefelsäure die Destillation zu weit fortgesetzt wurde, etwas schweflige Säure, deren Bildung wohl durch Anwendung eines grösseren Verhältnisses von Schwefelsäure und Braunstein, doch nur unter grossem Verlust an Ameisensäure, vermieden werden kann; die Reaction auf schweflige Säure verschwindet nach dem Schütteln mit Mangan- oder besser Bleihyperoxyd; wird dann die Flüssigkeit abfiltrirt und destillirt, so enthält das Destillat bei Anwendung von Braunstein wieder etwas schweflige Säure, wie es scheint entstanden, durch Zerlegung von unterschwefelsaurem Manganoxydul durch die freie Ameisensäure.

Zur vollkommenen Reinigung sättigt man die Ameisensäure nach

---

[1]) Emmet, Sillim. Americ. Journ. T. XXXII, p. 140; Ann. der Chem. Pharm. Bd. XXVIII, S. 249. — Erdmann, Journ. für prakt. Chem. Bd. XII, S. 140. —
[2]) Compt. rend. de l'acad. T. XLII, p. 447; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 139.

Entfernung der schwefligen Säure mit kohlensaurem Kalk, filtrirt und dampft das Filtrat zur Trockne ab. 10 Thle. des reinen ameisensauren Kalks werden dann mit einem Gemenge von 8 Thln. Schwefelsäurehydrat und 4 Thln. Wasser aus einer Retorte im Sandbade destillirt, wobei 9 Thle. Ameisensäure, von 1,075 specif. Gewicht bei 10° C., ohne Aufblähen oder Stossen der Flüssigkeit leicht überdestilliren. Eine stärkere Säure erhält man hier, wenn man die 8 Thle. Schwefelsäure statt mit 4 Thln., nur mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Wasser verdünnt.

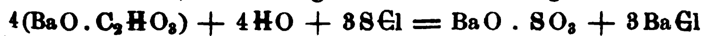
Die aus der Oxalsäure durch Destillation mit Glycerin erhaltene wässerige Ameisensäure wird nach dem Sättigen mit kohlensaurem Natron zur Trockne verdampft; 7 Thle. des trockenen ameisensauren Natrons werden mit einem Gemenge von 10 Thln. Schwefelsäurehydrat und 2 Thln. Wasser destillirt.

Eine sehr starke wasserhaltende Ameisensäure von 1,110 specif. Gewicht bei 10° C., deren Zusammensetzung $HO . C_2HO_3 + aq.$ ist, wird durch Destillation von 18 Thln. feingeriebenem ameisensauren Bleioxyd mit 6 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser aus einem Chlorcalciumbade erhalten.

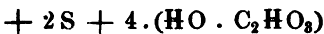
Um reines Ameisensäurehydrat zu erhalten, wird gut getrocknetes wasserfreies ameisensaures Bleioxyd in eine tubulirte Retorte gebracht oder in eine lange, 4 bis 6 Linien weite Glasröhre, welche mit einem guten Kühlapparat verbunden ist; man leitet nun vollkommen getrockneten Schwefelwasserstoff über das Bleisalz, bis es vollständig zersetzt ist; es bildet sich Schwefelblei und Ameisensäurehydrat, welches letztere überdestillirt, und durch einmaliges Aufkochen vom Schwefelwasserstoff befreit wird. Hierbei darf das Bleisalz nicht zu stark erhitzt werden, sonst gehen mit der Ameisensäure schwefelhaltende Producte, vielleicht ein Formylsulphuret, C_2HS_3, über [1]).

Das reine Säurehydrat wird auch erhalten, wenn 4 Aeq. trockenes ameisensaures Salz mit 4 Aeq. Wasser versetzt, und dann allmälig 3 Aeq. Chlorschwefel (SCl) zugesetzt werden, und nun im Oelbad bei 110° bis 120° C. destillirt wird. Das Destillat ist Ameisensäure, die über etwas ameisensaurem Blei rectificirt vollkommen rein ist, während im Rückstand ein Gemenge von schwefelsaurem Salz, Chlormetall und Schwefel bleibt. Die Zersetzung ist hier nämlich folgende:

$$\underbrace{4(BaO . C_2HO_3)}_{\text{Ameisens. Baryt}} + 4HO + 3SCl = BaO . SO_3 + 3BaCl$$



$$+ 2S + \underbrace{4.(HO . C_2HO_3)}_{\text{Ameisensäure.}}$$



Der Zusatz von 4 Aeq. Wasser ist nöthig zur Bildung von Ameisensäurehydrat; ohne diesen Zusatz bilden sich nur 2 Aeq. Säurehydrat neben 4 Aeq. Kohlenoxyd (Heintz [2]).

Die wasserfreie Säure ist eine farblose wasserhelle an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit, welche bei — 1° C. äusserst leicht in breiten glänzenden Blättern krystallisirt, die bei + 1° C. schmelzen; die Flüssigkeit riecht durchdringend sauer; sie hat bei 12° C. ein specif. Gewicht von 1,235 (Liebig); von 1,2227 (Kopp); ihre specif. Wärme

---

[1]) Wöhler, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCI, S. 125; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 549. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XCVIII, S. 458. Im Auszug Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 370.

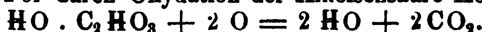
zwischen 45° und 24° C. = 0,536 (Kopp); sie siedet bei 98,5° bei 334 Lin. Bar. (Liebig); bei 105,3° C. bei 760mm (Kopp); der Dampf hat nach der Bestimmung bei 111° bis 118° C. ein specif. Gewicht von 2,125 bis 2,14; nach der Bestimmung bei 216° C. = 1,59 (Bineau); das erstere entspricht einer Verdichtung des Atoms auf 3 Vol., das letztere auf 4 Vol.; es zeigt sich hier also dasselbe Verhältniss wie bei der Essigsäure. Die latente Wärme des Dampfs beträgt für die Gewichtseinheit 120,7; für die Atomeinheit 694 (Person).

Das Ameisensäurehydrat ist äusserst ätzend; ein Tropfen davon auf eine weiche Stelle der Haut gebracht, verursacht unerträgliche Schmerzen, die Stelle schwillt an, der Fleck wird weiss und zieht sich zusammen, und es entsteht eine schmerzhafte eiternde Wunde, genau wie wenn die Stelle mit einem glühenden Eisen berührt worden wäre.

Die Ameisensäure mischt sich mit Wasser in jedem Verhältniss ohne Erwärmung und unter Abnahme des specifischen Gewichts; eine wässerige Säure, welche 16,5 Procent Wasser enthält ($HO . C_2HO_3 + HO$), gefriert noch nicht bei — 15° C.; die Säure löst sich auch in jedem Verhältniss in Alkohol, indem sich hierbei leicht ameisensaures Aethyloxyd bildet.

Die reine Ameisensäure oxydirt sich bei gewöhnlicher Temperatur für sich nicht an der Luft; in Berührung mit Platinmohr erhitzt sich dieser schnell bis zum Glühen unter Bildung von Kohlensäure und Wasser; selbst verdünnte Säure wird dadurch, wenn auch mit weniger lebhafter Wärmeentwickelung, oxydirt.

Auch bei der Elektrolyse von ameisensaurem Salz bildet sich am positiven Pol durch Oxydation der Ameisensäure Kohlensäure:



$$HO . C_2HO_3 + 2\,O = 2\,HO + 2\,CO_2.$$

Nicht zu verdünnte Ameisensäure brennt, bis zum Sieden erhitzt, mit blauer Flamme wie Weingeist.

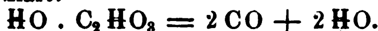
Bei Einwirkung von Chlor auf Ameisensäure findet nicht, wie bei der Essigsäure, eine Substitution des Wasserstoffs statt, sondern die Säure wird vollständig zersetzt, und es bildet sich Salzsäure und Kohlensäure:



$$HO . C_2HO_3 + 2\,Cl = 2\,HCl + 2\,CO_2.$$

Wässerige Jodsäure oder Ueberjodsäure wirkt beim Erhitzen heftig auf Ameisensäure ein, es bildet sich Wasser und Kohlensäure, und freies Jod wird abgeschieden (Benckiser); merkwürdigerweise wirkt selbst ein Spur Cyanwasserstoffsäure dieser Zersetzung auch beim Kochen entgegen (Millon). Salpetersäure oxydirt die Ameisensäure in gleicher Weise.

Mit überschüssiger Schwefelsäure erwärmt, zerfällt die Ameisensäure, ohne sich zu schwärzen und ohne Bildung von schwefliger Säure, in reines Kohlenoxyd und Wasser; 1 Atom Ameisensäure enthält die Elemente von 2 Aeq. Kohlenoxyd und 2 Aeq. Wasser, wonach sich dieses Zerfallen leicht erklärt:

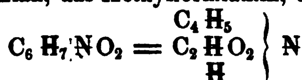


$$HO . C_2HO_3 = 2\,CO + 2\,HO.$$

Die Ameisensäure giebt, mit überschüssigem Kalihydrat mässig erhitzt, Wasserstoffgas und oxalsaures Kali. Die Hyperoxyde des Mangans, des Bleies und andere oxydiren bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die Ameisensäure zu Kohlensäure und Wasser; dieselben Producte bilden sich bei Einwirkung der Säure auf die Oxyde der edlen Metalle und deren Salze, unter Reduction des Metalles. Mit über-

schüssigem Quecksilberoxyd, sowie mit salpetersaurem Oxydul oder Oxydsalz fällt hierbei feinvertheiltes metallisches Quecksilber nieder; aus Quecksilberchlorid fällt beim Erhitzen zuerst Chlorür, welches nach längerem Kochen zu Metall reducirt wird. Die Säure reducirt das Silberoxyd wie die löslichen Silbersalze unter Abscheidung von pulverigem Silber. Die freie Säure verwandelt das Platinoxydul und das Platinoxyd-Natron in Platinmohr, sie reducirt beim Kochen auch das Platinchlorür; die übrigen Platinsalze, wie die Salze von Gold und Palladium werden von der freien Säure nicht reducirt, wohl aber bei Zusatz von Basen.

Bei Berührung von cyansaurem Aethyloxyd mit Ameisensäurehydrat findet schnell Zersetzung statt, und es bildet sich hierbei ein gepaartes Ammoniak, das Aethylformiamin, dessen Zusammensetzung



$$C_6 H_7 N O_2 = \left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_2 H O_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$$

ist (Wurtz [1]).

Das Verhalten der Ameisensäure gegen Schwefelsäure, die Bildung von reinem Kohlenoxyd hierbei ohne Abscheidung von Kohle, dann die leichte Oxydation derselben durch Chlor, Quecksilberoxyd und Silberoxyd zu reiner Kohlensäure, und die Abscheidung von metallischem Quecksilber oder Silber hierbei unterscheiden die Säure wesentlich von der Essigsäure, und lassen sie leicht neben derselben erkennen und von ihr trennen. *Fe.*

Ameisensaure Salze. Die Ameisensäure hat eine starke Verwandtschaft zu den Basen, eine stärkere als die Essigsäure; die Salze werden durch Auflösen der reinen Basen oder ihrer kohlensauren Salze in Ameisensäure und Abdampfen der Lösung erhalten. Bis jetzt sind nur neutrale ameisensaure Salze dargestellt; Bineau giebt an, dass die Alkalien auch saure Salze geben. Die ameisensauren Salze sind alle in Wasser, und zum Theil in Weingeist löslich; ihre Lösung wird durch Eisenoxydsalz dunkelgelbroth gefärbt. Beim Erhitzen werden sie zersetzt; die Salze der fixen Alkalien bei Luftabschluss für sich geglüht, hinterlassen kohlensaure Salze mit etwas Kohle, unter Entwickelung brennbarer Gase, hauptsächlich Kohlenoxyd und Wasserstoff; die ameisensauren Salze der schweren Metalloxyde hinterlassen beim Glühen, unter Entwickelung von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser, meistens regulinisches Metall, zum Theil durch Kohle geschwärzt.

Durch concentrirte Schwefelsäure werden die ameisensauren Salze unter Entwickelung von Kohlenoxydgas und Bildung von Wasser zerlegt, bei Berührung mit Platinmohr werden sie oxydirt, die alkalischen Salze werden dabei zu kohlensaurem Alkali. Aus Quecksilber-, Silber-, Gold-, Platin- und Palladiumsalzen scheiden die ameisensauren Salze beim Erhitzen die Metalle regulinisch ab, unter Entwickelung von Kohlensäure.

Die ameisensauren Salze werden von Chlorbenzoyl in der Kälte nicht verändert; beim Erwärmen bildet sich sogleich Kohlenoxyd und Benzoësäurehydrat; auch Phosphorchlorid zerlegt das ameisensaure Salz, ohne wasserfreie Ameisensäure abzuscheiden (Gerhardt [2]).

[1]) Ann. de chim. et phys. [3.] T. XLII, p. 48; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 567. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVII, p. 285; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 452.

Chlorschwefel (SGl) zersetzt die trockenen ameisensauren Salze, es bildet sich schwefelsaures Salz und Chlormetall, und Schwefel wird abgeschieden, die Hälfte der Ameisensäure wird zerlegt in Kohlenoxydgas, welches entweicht, und in Wasser, welches die andere Hälfte der Säure in Hydrat verwandelt, und dadurch vor Zersetzung schützt. Bei Gegenwart von hinreichend Wasser bildet sich nur Ameisensäure (s. S. 673).

Die ameisensauren Salze unterscheiden sich von den essigsauren im Allgemeinen schon durch die geringere Löslichkeit in Weingeist; ameisensaures Ceroxydul, Kalk, Magnesia und Bleioxyd sind in Wasser weniger löslich als die entsprechenden essigsauren Salze; sie unterscheiden sich besonders durch ihr Verhalten gegen die Salze des Quecksilbers und der edlen Metalle.

Heusser[1]) hat die Krystallform vieler ameisensauren Salze näher bestimmt.

Ameisensaures Aethyloxyd, Ameisenäther, Ameisennaphta, $C_4H_5O \cdot C_2HO_3$. Diese dem Propionsäurehydrat und dem essigsauren Methyloxyd isomere Verbindung bildet sich beim Digeriren von concentrirter Ameisensäure mit Alkohol; nach der Destillation des Gemenges scheidet er sich aus dem Destillate auf Zusatz von Wasser ab.

Es bildet sich der freien Ameisensäure analog, wenn Glycerin statt mit freier Oxalsäure mit Aetheroxalsäure auf 100° C. erhitzt wird, indem die durch Zerlegung der Oxalsäure entstehende Ameisensäure mit dem Aethyloxyd verbunden bleibt. Man kann auch unreine Aetheroxalsäure anwenden, wie sie durch längere Digestion von Oxalsäure mit Alkohol erhalten wird (Church[2]).

Man erhält den Aether rein, wenn man 7 Thle. trockenes ameisensaures Natron in eine trockene tubulirte Retorte bringt, und nachdem sie mit dem Kühlapparat oder der Vorlage verbunden ist, setzt man ein Gemisch von 6 Thln. 90grädigem Weingeist und 10 Thln. Schwefelsäurehydrat hinzu, und verschliesst den Tubulus augenblicklich. Es tritt sogleich eine Reaction ein, das Gemenge erwärmt sich stark, braust ziemlich heftig auf, und schon ohne äussere Erwärmung destillirt die Hälfte des Ameisenäthers über. Nachdem mit Hülfe von Wärme die Destillation vollendet ist, wird das Destillat mit Kalkmilch geschüttelt, und der abgeschiedene säurefreie Aether in einem verschliessbaren Glase mit einigen Stücken geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung gebracht, die so oft erneuert werden, so lange sie noch feucht und schmierig werden.

Etwas weniger rein, aber leichter, erhält man den Ameisenäther direct, indem man sogleich das Gemenge von 10 Thln. Stärkmehl, 37 Thln. feingepulvertem Braunstein mit einem Gemenge von 30 Thln. Schwefelsäure, 15 Thln. Wasser und 15 Thln. Alkohol destillirt, das Destillat mit Chlorcalcium versetzt, und dann im Wasserbade rectificirt. Durch nochmalige Behandlung des Destillats mit Chlorcalcium und Rectification wird der Aether ziemlich rein erhalten (Wöhler).

Das ameisensaure Aethyloxyd ist eine wasserhelle durchdringend aber angenehm gewürzhaft nach Arrak riechende Flüssigkeit; sie schmeckt stark gewürzhaft kühlend, hat ein specif. Gewicht von 0,9447 (Kopp); 0,9357 (Pierre); sie siedet bei 760^{mm} bei 54°,7 C. (Kopp);

[1]) Annal. der Phys. u. Chem., Bd. LXXXIII, S. 37; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1851, S. 434. — [2]) Philos. Magaz. T. XI, Nr. 75, p. 527; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIX, S. 316.

bei 751^{mm} bei 52,9° C. (Pierre). Der Brechungsexponent des flüssigen Aethers ist 1,357 (Delffs); seine specif. Wärme zwischen 39° und 20° C. = 0,513 (Kopp). Das specif. Gewicht des Dampfes ist 2,635; die latente Wärme desselbe beträgt beim Siedepunkt für 1 Liter 2,903; für die Gewichtseinheit 105,3. Der Ameisenäther löst sich bei 18° C. in 9 Thln. Wasser (?), er zieht an der Luft leicht Wasser an, und zerlegt sich in Berührung damit langsam in Ameisensäure und Alkohol; er muss deshalb über Chlorcalcium aufbewahrt werden, weil er sonst bald sauer wird. Schneller als durch reines Wasser wird er bei Gegenwart von Alkalien zersetzt.

Durch Chlor wird das ameisensaure Aethyloxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur und im zerstreuten Lichte zerlegt; erst nach längerer Einwirkung entweicht salzsaures Gas, anfangs mit etwas Aethylchlorür gemengt, in Folge dessen Bildung auch ein wenig Ameisensäure frei wird. Die Temperatur erhöhet sich hierbei nicht, sie muss, wenn am Ende des Versuches die Einwirkung nachlässt, selbst durch gelindes Erwärmen erhöht werden, bis zuletzt (bei Anwendung von 100 Grm. ungefähr nach 36 Stunden) keine weitere Zersetzung und Salzsäurebildung erfolgt. Das erhaltene ölige Liquidum wird alsdann durch Erwärmen, wobei die Temperatur von 90° C. nicht überschritten werden darf, von den flüchtigeren Producten befreit, der Rückstand mit Wasser vermischt und der nicht aufgelöste Theil desselben hernach über Kalk und Schwefelsäure getrocknet.

Die so erhaltene Verbindung kann als Substitutionsproduct des Ameisenäthers angesehen werden, nämlich als ameisensaures Aethyloxyd, worin 2 Aeq. Wasserstoff durch Chlor vertreten sind. Seiner rationellen Zusammensetzung würde die Formel $\left(C_4 \begin{cases} H_3 \\ Cl_2 \end{cases}\right) O . C_2HO_3$ entsprechen. Berzelius verdreifacht jene Formel und betrachtet den Chlorameisenäther als eine Doppelverbindung von zweifach-formylsaurem Formylchlorid mit zweifach-acetylsaurem Acetylchlorid, Formyl-Biaci-Chlorid mit Acetyl-Biaci-Chlorid ($C_2HCl_3 . 2 C_2HO_3 + C_4H_3Cl_3 . 2 C_4H_3O_3$).

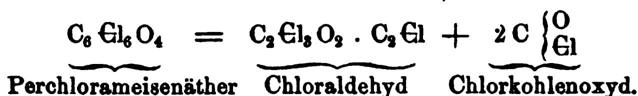
Dieser sogenannte Chlorameisenäther ist eine farblose ölartige Flüssigkeit von gewürzhaftem und bitterem Geschmack, er röthet Lackmus, hat ein specif. Gewicht von 1,261 bei 16° C., ist auflöslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, wird aber dadurch langsam in Ameisensäure, Essigsäure und Salzsäure zerlegt. Dieselbe Zersetzung, nur viel rascher, bewirkt eine wässerige Kalilösung. Noch unterhalb seines Kochpunktes bei 105° C. wird er gebräunt und zersetzt; sein Siedepunkt hat daher nicht ermittelt werden können (Malaguti [1]).

Bei fortgesetzter Einwirkung des trockenen Chlors auf das zweifach gechlorte ameisensaure Aethyloxyd im directen Sonnenlichte findet ein weiterer Austausch des Wasserstoffs gegen Chlor statt, und man erhält zuletzt als Endproduct dieser Zersetzung eine Verbindung, worin aller Wasserstoff durch Chlor verdrängt ist. Das rohe Product bildet ein gelblich gefärbtes rauchendes Liquidum, woraus unter gelinder Erhitzung das aufgelöste Chlor und Salzsäuregas durch einen Strom von trockener Kohlensäure ausgetrieben wird, worauf man es unmittelbar

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXX, p. 369; Annal. d. Chem. u. Pharm Bd. XXXII, S. 89.

für sich destillirt. Der so gereinigte sogenannte **Perchlorameisenäther** ($C_6 Ɛl_6 O_4$) ist eine farblose Flüssigkeit von sehr starkem erstickenden Geruch, und anfangs scharfem unangenehmen, hernach stark saurem Geschmack. Sein specif. Gewicht beträgt bei 18° C. 1,705; er ist flüchtig, siedet bei etwa 200° C., und lässt sich im reinen Zustande unverändert destilliren. Wenn er fremde Materien enthält, so bleibt ein kohlehaltiger Rückstand und das zuletzt Uebergehende ist gelblich gefärbt. Das specif. Gewicht seines Gases beträgt 9,13 (berechnet 9,69).

Die **Verwandlungen des Perchlorameisenäthers** durch Einwirkung von Wasser, Kali, Ammoniak und durch erhöhte Temperatur sind leicht zu erklären, wenn man in Erwägung zieht, dass seine näheren Bestandtheile nur durch schwache Vereinigungskräfte zusammengehalten werden, und dass seine Atome ein grosses Bestreben haben, sich umzulagern und in der Weise zu ordnen, dass daraus 2 Aeq. Chlorkohlenoxyd und 1 Aeq. Trichloracetoxylchlorid (Chloraldehyd) entstehen, deren Elemente der Perchlorameisenäther enthält, nämlich



$$\underbrace{C_6 Ɛl_6 O_4}_{\text{Perchlorameisenäther}} = \underbrace{C_2 Ɛl_3 O_2 \,.\, C_2 Ɛl}_{\text{Chloraldehyd}} + \underbrace{2\, C \left\{ \begin{matrix} O \\ Ɛl \end{matrix} \right.}_{\text{Chlorkohlenoxyd.}}$$

In der That zerfällt der Perchlorameisenäther, wenn man seine Dämpfe durch ein schwach glühendes Rohr leitet, nicht allein gradeauf in Chloraldehyd und Chlorkohlenoxyd, sondern auch sämmtliche Zersetzungsproducte sind der Art, als wenn sie von einem Gemenge dieser beiden Körper herrührten (vergl. Trichloracetoxylchlorid, Verhalten gegen Wasser, Alkohol, Kalilauge, Ammoniak, S. 99). Wasser zerlegt ihn sehr leicht unter Salzsäurebildung in Trichloracetoxylsäure (Chloressigsäure); eben so wirkt Kalilauge, mit dem Unterschiede, dass beim Erwärmen dieser Mischung ausserdem noch die Zersetzungsproducte der Chloressigsäure durch Kali, nämlich Formylchlorid und Ameisensäure, auftreten. Alkohol (oder Holzgeist) zerlegt den Perchlorameisenäther unter so lebhafter Wärmeentwickelung, dass die alkoholische Flüssigkeit leicht ins Sieden geräth, wenn man versäumt, den Aether tropfenweise vorsichtig einzutragen. Nach dem Vermischen mit Wasser scheiden sich darauf zwei Schichten ab, deren obere aus salzsäurehaltigem wässerigen Alkohol besteht. Die untere ist ein Gemenge von oxychlorkohlensaurem und chloressigsaurem Aethyloxyd, $C_4 H_5 O \,.\, C \left. \begin{matrix} O \\ Ɛl \end{matrix} \right\} CO_2$ und $C_4 H_5 O \,.\, C_2 Ɛl_3 O_2 \,.\, C_2 O$, welche sich, da ihre Siedpunkte sehr weit von einander entfernt liegen, leicht durch fractionirte Destillation von einander trennen lassen.

Perchlorameisenäther und Ammoniak wirken sehr energisch auf einander; jeder Tropfen des ersteren, in wässeriges Ammoniak gebracht, bewirkt ein heftiges Zischen, und unter starker Erhitzung der Flüssigkeit fällt ein weisser Niederschlag zu Boden, der aus Salmiak und Trichloracetoxylamid, $C_2 Ɛl_3 O_2 \,.\, C_2 N H_2$ (Chloracetamid), besteht. Gleichzeitig bildet sich auf Kosten des frei werdenden Chlorkohlenoxyds kohlensaures Ammoniak. Eine gleiche Zersetzung bringt trockenes Ammoniakgas hervor, nur dadurch abweichend, dass dabei nicht kohlensaures Ammoniak, sondern Carbamid $C \left. \begin{matrix} O \\ Ad \end{matrix} \right\}$ entsteht.

Der Perchlorameisenäther hat gleiche Zusammensetzung und gleiche

Eigenschaften wie das Endproduct der Einwirkung des Chlors auf essigsaures Methyloxyd (s. essigsaures Methyloxyd, Verwandlungen durch Chlor), worin aller Wasserstoff gegen Chlor ausgetauscht ist. Cloez, welcher beide Producte neben einander untersuchte, hält dieselben für identisch.

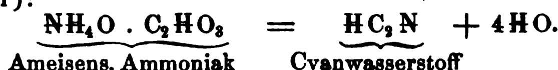
Es ist schwer, sich über die rationelle Zusammensetzung des Perchlorameisenäthers eine klare Vorstellung zu machen. Die Annahme, dass er nebst dem gechlorten essigsauren Methyloxyd aus einer Verbindung von 1 At. Trichloracetoxylchlorür mit 2 At. Chlorkohlenoxyd bestehe, hat geringe Wahrscheinlichkeit für sich, obgleich sich dadurch die übereinstimmenden Zersetzungserscheinungen beider am leichtesten erklären lassen. Geht man nämlich von der Thatsache aus, dass z. B. der Perchloressigäther, sowie das gechlorte ameisensaure Methyloxyd, der eine mit dem Chloraldehyd, das andere mit dem Chlorkohlenoxyd zwar isomer und leicht in dieselben überführbar, aber nicht damit identisch sind, dass sie vielmehr, aller Wahrscheinlichkeit nach, insofern noch die Constitution der Aetherarten woraus sie entstanden sind besitzen, dass man in jenem Chloressigsäure, verbunden mit dem dem Aethyloxyd entsprechenden Körper $C_4 Cl_5 O$, in diesem Chlorameisensäure $C_2 Cl O_3$ mit $C_2 Cl_3 O$ vereinigt, annehmen muss, so lässt sich mit grosser Gewissheit daraus folgern, dass auch der Perchlorameisenäther und das isomere gechlorte essigsaure Methyloxyd eine von dem normalen ameisensauren Aethyloxyd und essigsauren Methyloxyd weniger abweichende Zusammensetzung besitzen, als die obige Vorstellung voraussetzen würde. Nichts steht im Wege, das gechlorte essigsaure Methyloxyd als $C_2 Cl_3 O . C_2 Cl_3 O_2 . C_2 O$, und den Perchlorameisenäther als $C_2 Cl_3 O . C_2 Cl O_3$, d. h. als Verbindungen zu betrachten, deren Glieder, wennschon in sehr loser Verbindung, die Atome noch in derselben Weise gruppirt enthalten, wie die der normalen Aetherarten. Die Identität beider ist demnach nur scheinbar, die Uebereinstimmung in ihrem chemischen Verhalten aber deshalb so gross, weil beide in Folge des geringen Zusammenhalts ihrer näheren Bestandtheile ein fast gleich grosses Bestreben besitzen, durch Umlagerung ihrer Atome in Chlorkohlenoxyd und Trichloracetoxylchlorid überzugehen. Dass beide ausserdem gleiche physikalische Eigenschaften, z. B. gleichen Siedepunkt, gleiche Dampfdichte etc. haben, darf nicht befremden, da schon die Verbindungen, von denen sie abstammen, darin übereinstimmen (Kolbe).

Berzelius hält den Perchlorameisenäther für eine Verbindung complicirterer Zusammensetzung; er giebt ihm die Formel $2(2 C_2 Cl_3 . C_2 O_3) + 3(C Cl_2 C O_2)$, und nennt ihn Kohlenacichlorid-Oxalacibichlorid.

Durch Natrium wird das ameisensaure Aethyloxyd zersetzt unter Entwickelung von Kohlenoxydgas. Ammoniakgas wirkt nicht leicht darauf ein.

Ameisensaures Ammoniumoxyd: $NH_4 O . C_2 H O_3$. Das Salz krystallisirt in rectangulären mit vier Flächen zugespitzten Säulen, die federartig vereinigt sind; es hat einen frischen stechenden Geschmack und ist ohne giftige Wirkung, es löst sich sehr leicht in Wasser und zerfliesst an feuchter Luft; die wässerige Lösung verliert beim Abdampfen Ammoniak und wird sauer. Das neutrale trockene Salz schmilzt bei 120° C., ohne Wasser zu verlieren, bei 140° C. geht etwas Ammoniak

fort, und bei 180° C. zerfällt es in Wasser und Cyanwasserstoff (Döbereiner):



$$\underbrace{NH_4O \,.\, C_2HO_3}_{\text{Ameisens. Ammoniak}} = \underbrace{HC_2N}_{\text{Cyanwasserstoff}} + 4HO.$$

Das ameisensaure Salz erleidet hier dieselbe Zersetzung, wie z. B. das benzoësaure Ammoniak, wenn dieses sich in 4 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Benzonitril zerlegt; die Blausäure entspricht daher dem Nitril des ameisensauren Salzes (s. Nitrile). — Um das Salz möglichst vollständig zu zersetzen, bringt man dasselbe in ein 5 bis 6 Linien weites, 18 bis 20 Zoll langes an einem Ende zugeschmolzenes Rohr, dessen anderes Ende mit einem Kühlapparat in Verbindung steht. Das Glasrohr ist etwa zu $^1/_3$ mit gut getrocknetem Salz gefüllt; zuerst wird der leere Theil des Rohrs schwach glühend gemacht, und dann das Salz erhitzt, damit die Dämpfe durch den schwach glühenden Theil des Rohrs streichen, ehe sie in das Kühlrohr gelangen; man erhält so in der Vorlage eine ziemlich concentrirte Blausäure.

Ameisensaures Amyloxyd, $C_{10}H_{11}O \,.\, C_2HO_3$, entsteht durch Destillation von 6 Thln. wasserfreiem ameisensauren Natron, 6 Thln. Schwefelsäure und 7 Thln. Amyloxydhydrat. Aus dem Destillat durch Wasser abgeschieden, darauf für sich nach einander mit kohlensaurem Natron und Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt, bildet es eine wasserhelle, leicht bewegliche in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, sehr ähnlich dem reifer Früchte. Es hat ein specifisches Gewicht von 0,8743 bei 21° C. (0,884 bei 15° nach Delffs), siedet gegen 116° C. (114° bei 329 Lin. Delffs). In lufthaltigen Gefässen aufbewahrt, wird es schnell sauer (*H. Kopp*).

Ameisensaurer Baryt: $BaO \,.\, C_2HO_3$. Das Salz bildet durchsichtig glänzende Krystalle, rhombische Säulen mit den vorherrschenden Formen ∞P, $\bar{P}\infty$ und $\breve{P}\infty$, auch $2\breve{P}\infty$ und $\infty\breve{P}\infty$, seltener mit $\infty\bar{P}\infty$; sie sind spaltbar parallel $\breve{P}\infty$ (Heusser). Das Salz schmeckt bitter, die Krystalle sind luftbeständig, sie lösen sich in 4 Thln. kaltem Wasser, nicht in Weingeist (Arvidson). Beim Erhitzen zersetzt das Salz sich und entwickelt den Geruch nach gebranntem Zucker.

Ameisensaures Bleioxyd: $PbO \,.\, C_2HO_3$. Das Salz bildet glänzende rhombische Krystalle, es ist mit dem Barytsalz isomorph (Heusser); es schmeckt süss und metallisch zusammenziehend wie Bleizucker, es löst sich in 36 bis 40 Thln. Wasser, aber nicht in Weingeist (Trennung von essigsaurem Bleioxyd). Das Salz ist wasserfrei, beim Erhitzen zersetzt es sich und giebt ein übelriechendes nicht saures Wasser. Göbel erhielt ein ameisensaures Bleioxyd mit 1 Aeq. Krystallwasser ($PbO \,.\, C_2HO_3 + HO$), welches bei 100° C. entweicht.

Ameisensaures Butyloxyd: $C_8H_9O \,.\, C_2HO_3$. Dieser Aether ist von Wurtz dargestellt, er ist dem Valerianasäurehydrat isomer; er wird dargestellt, indem ameisensaures Silberoxyd mit etwas weniger als der äquivalenten Menge Jodbutyl in einem zugeschmolzenen Glasrohr einige Stunden im Wasserbade erhitzt, und dann das flüchtige Product abdestillirt wird. Durch Waschen mit kohlensaurem Natron, Trocknen über Chlorcalcium und Rectificiren wird das ameisensaure Butyloxyd rein erhalten; es ist eine angenehm riechende, gegen 100° C. siedende Flüssigkeit (Wurtz).

Ameisensaures Ceroxydul ($CeO . C_2HO_3$). Das Salz bildet sich beim Fällen einer heissen concentrirten Lösung von Ceriumchlorid mit ameisensaurem Natron, und scheidet sich nach dem Erkalten als ein schwach rosenrothes, körnig krystallinisches Pulver ab. Das Salz ist sehr schwer löslich; es enthält Krystallwasser, welches aber bei 120° C. vollständig fortgeht (Liebig); nach Beringer enthält es selbst auf 250° C. erhitzt noch ½ Aeq. Krystallwasser. Das Salz geräth bei 200° C., ohne zu schmelzen, in eine Art von Kochen, es entwickelt sich Kohlensäure und Kohlenwasserstoff, und das Salz wird, ohne sich zu schwärzen, zu kohlensaurem Ceroxydul, welches bei stärkerem Erhitzen gelbes Ceroxyd-Oxydul zurücklässt (Liebig). Da das Ceroxydulsalz so sehr schwer löslich ist, während ameisensaurer Kalk und Eisenoxydsalz sich leicht lösen, so kann man vortheilhaft mittelst ameisensaurem Natron auch aus unreinem Ceroxydulsalz reines Salz und daraus reines Ceroxydul darstellen.

Ameisensaures Chromoxyd ist ein grünes lösliches Salz.

Ameisensaures Eisenoxyd. Das Eisenoxydhydrat löst sich nur wenig in Ameisensäure; beim Abdampfen der braungelben Lösung bilden sich rothbraune Krystalle, rothgelbe Nadeln (Marggraf, Arvidson); das Salz zerfliesst schnell, es ist leicht in Wasser, aber schwierig in Weingeist löslich.

Wird ameisensaures Natron in Lösung mit einer Eisenoxydlösung versetzt, so wird das Gemisch dunkelgelbroth und beim Kochen fällt ein basisches Salz nieder, welches beim Glühen 76,1 Proc. Eisenoxyd hinterlässt, daher wahrscheinlich $3 Fe_2O_3 . C_2HO_3$ enthält.

Ameisensaures Eisenoxydul. Das Salz lässt sich am leichtesten durch Fällen von ameisensaurem Baryt mit schwefelsaurem Eisenoxydul in Lösung erhalten; die farblose Flüssigkeit setzt beim Abdampfen an der Luft ein gelbes basisches Oxydsalz ab.

Ameisensaures Kadmiumoxyd: $CdO . C_2HO_3 + 2 HO$. Die mit dem Metalloxyd oder dem kohlensauren Salz gesättigte Säure giebt beim Abdampfen das Salz, welches in Würfeln und Rhombendodekaëdern (Göbel), in monoklinometrischen Formen mit dem Zinksalz isomorph (Heusser) krystallisirt; das Salz schmeckt süsslich, aber dabei metallisch; es löst sich leicht in Wasser. Die Krystalle verlieren beim Erhitzen nur schwierig das Krystallwasser, und zersetzen sich erst bei höherer Temperatur, aber dann plötzlich.

Ameisensaures Kali, 1) $KO . C_2HO_3$, krystallisirt schwierig in weissen, durchsichtigen Würfeln, diese sind von salzigem, bitterem Geschmack und wasserfrei; sie zerfliessen an der Luft, in Wasser sind sie leicht löslich; beim Erhitzen verknistert das Salz zuerst, und schmilzt dann beim weiteren Erhitzen zu einer Flüssigkeit, welche erst beim Erkalten wieder vollständig erstarrt.

2) Saures Salz: $KO . C_2HO_3 + HO . C_2HO_3$. Beim Auflösen des neutralen Salzes in warmer concentrirter Ameisensäure scheidet sich beim Erkalten ein saures Salz in nadelförmigen Krystallen ab, welche durch wiederholtes Auspressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge befreit und gereinigt werden. Diese Krystalle sind getrocknet frei von Krystallwasser. Durch Verdampfen der von den Krystallen abgegossenen Flüssigkeit über Schwefelsäure und Kalihydrat wird noch eine weitere Menge des Salzes erhalten, welche nach dem Auspressen zwischen Fliesspapier im Vacuum getrocknet $= KO . C_2HO_3 + HO$.

C_2HO_3 + aq. sind. — Wird das Salz in Alkohol gelöst, und über Schwefelsäure zur Trockne verdampft, so bilden sich wasserreichere Krystalle = $KO . C_2HO_3 + HO . C_2HO_3 + 2$ aq.

Das Salz ist geruchlos, es schmeckt sauer, ist leicht in Wasser wie in Weingeist oder Ameisensäure löslich, an der Luft zerfliesst es rasch. Die wässerige Lösung verliert beim Verdampfen an der Luft einen grossen Theil der Säure, während das trockene Salz ein Erwärmen auf 100° C. ohne Zersetzung erträgt (Bineau[1]).

Ameisensaurer Kalk: $CaO . C_2HO_3$. Das Kalksalz wird durch langsames Verdampfen der Lösung krystallisirt erhalten; die Krystalle sind rhombisch mit den Flächen $P \infty \breve{P} 2$, $\infty \bar{P} \infty$, $\infty \breve{P} \infty$, 2 P (Heusser); meistens wird es in Krystallrinden, aus kleinen glänzenden sechsseitigen Krystallen bestehend, erhalten; das Salz schmeckt scharf salzig, es löst sich in 8 bis 10 Thln. kaltem Wasser, kaum reichlicher in der Wärme, in Weingeist ist es nicht löslich.

Göbel erhielt ein Salz in Octaëdern und Rhombendodekaëdern, welches Krystallwasser enthält, das aber schon bei mittlerer Temperatur fortgeht, indem das Salz verwittert.

Ameisensaures Kobaltoxydul bildet rosenrothe undeutliche Krystalle, welche sich schwierig in Wasser, aber nicht in Weingeist lösen; beim Erhitzen verlieren sie Wasser und werden blau.

Ameisensaures Kupferoxyd: $CuO . C_2HO_3 + 4$ aq. Das Salz krystallisirt in monoklinometrischen regelmässigen Säulen oder Tafeln mit den Flächen ∞P, $0P$, $+ P$, $- P$, $(\infty P \infty)$; spaltbar parallel $0P$; häufig finden sich Zwillingskrystalle, deren Zusammensetzungsfläche parallel $0P$ ist. Die Krystalle sind durchsichtig hellblau oder grünlich gelb, von 1,81 specif. Gewicht, sie lösen sich in 7 bis 8 Thln. kaltem Wasser mit blauer Farbe, von 80procentigem Weingeist erfordern sie 400 Thle. zur Lösung. Die Krystalle verwittern in warmer Luft; stärker an der Luft erhitzt, bilden sich brennbare Producte, deren Flamme grün gefärbt ist. Bei der trockenen Destillation hinterlässt das Salz metallisches Kupfer, und entwickelt Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasserstoffgas.

Ameisensaures Kupferoxyd-Baryt. Ein Doppelsalz $\left.\begin{matrix}Cu\\Ba\end{matrix}\right\} O, C_2HO_3 + 4$ aq., welches aus den gemischten Lösungen des Baryt- und des Kupfersalzes in blauen monoklinometrischen Säulen krystallisirt, die mit dem reinen Kupfersalz isomorph sind. Zugleich krystallisirt ein zweites mit dem ersten isomorphes Doppelsalz, $CuO . C_2HO_3 + 2(BaO . C_2HO_3) + 4$ aq., in hellgrünen Krystallen (Heusser).

Ameisensaure Magnesia: $MgO . C_2HO_3$. Dieses Salz wird durch Abdampfen der Lösung in durchsichtigen kleinen Würfeln oder büschelförmig zusammengehäuften Nadeln erhalten; sie schmecken scharf bitterlich, lösen sich in 13 Thln. kaltem Wasser, aber nicht in Weingeist.

Ameisensaures Manganoxydul: $MnO . C_2HO_3 + 2$ aq. Beim Abdampfen der Lösung wird das Salz in monoklinometrischen Krystallen erhalten; sie sind röthlich; sie lösen sich in 15 Thln. kaltem

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XIX, p. 291; T. XXI, p. 188; Pharm. Centralbl. 1847, S. 397; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847, S. 546.

Wasser, aber nicht in Weingeist; in der Wärme zerfallen sie unter Wasserverlust zu einem weissen Pulver.

Ameisensaures Manganoxydul-Baryt, $\left.\begin{matrix}Mn\\Ba\end{matrix}\right\} O \,.\, C_2HO_3 +$ 2 aq., krystallisirt beim Abdampfen der gemischten Lösungen beider Salze in deutlichen monoklinometrischen mit den vorigen isomorphen Krystallen.

Ameisensaures Methyloxyd: $C_2H_3O \,.\, C_2HO_3$. Dieser mit dem Essigsäurehydrat isomere Methyläther wird erhalten, wenn man ein Gemenge von gleichen Theilen schwefelsaurem Methyloxyd und trockenem ameisensauren Natron im Wasserbade aus einer Retorte, die mit einer stark abgekühlten Vorlage oder mit gutem Kühlapparat versehen ist, erhitzt; wobei das ameisensaure Methyloxyd fast rein überdestillirt. Um es von einem geringen Gehalt an beigemengtem schwefelsauren Methyloxyd zu befreien, wird das Destillat über ameisensaurem Natron rectificirt und dann noch einmal für sich aus einer trockenen Retorte destillirt. Das ameisensaure Methyloxyd bildet sich gleichfalls durch Erhitzen von Methyloxydhydrat mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, und macht, nach Malaguti, neben Methylal einen Gemengtheil des mit dem Namen Formal (s. d.) belegten Products aus.

Es ist eine leichte, auf Wasser schwimmende und darin unlösliche Flüssigkeit von nicht sehr angenehmem ätherartigen Geruch, siedet bei 33,4° C. bei 760mm Barometerstand (H. Kopp). Das specifische Gewicht seines Dampfes beträgt 2,084 (Dumas und Peligot).

Das ameisensaure Methyloxyd ist isomer mit dem Essigsäurehydrat: $HO \,.\, C_4H_3O_3$, und hat nicht nur dasselbe Atomgewicht, sondern auch dieselbe Dampfdichte, wie der bei einer Temperatur über 200° C. gemessene Dampf der Säure.

Es absorbirt Chlor besonders im Sonnenlichte unter Salzsäurebildung mit grosser Begierde; nach und nach verlangsamt sich die Einwirkung und das letzte Wasseratom scheint sehr hartnäckig der Substitution durch Chlor zu widerstehen. Es bedarf daher, um ihm allen Wasserstoff zu entziehen, bei Anwendung von 20 bis 25 Grm. ameisensaurem Methyloxyd einer 14tägigen Einwirkung von überschüssigem Chlor unter Mitwirkung des stärksten Sonnenlichtes. Die Zersetzung ist beendet, wenn in der Flasche, welche den Aether und das Chlor einschliesst, die gelbe Farbe des letzteren nach mehrtägigem Stehen im Sonnenlichte nicht mehr an Intensität verliert. Der Aether ist dann in ein gelb gefärbtes Liquidum verwandelt, welches sich durch Erhitzen in einer völlig trockenen Retorte, unter Entbindung des aufgelösten Chlor- und Salzsäuregases zuerst vollkommen entfärbt und darauf bei 176° C. zu sieden beginnt. Der grösste Theil des Products geht zwischen 176° und 190° C. über; nachher steigt der Siedepunkt rasch, zuletzt bis 250° C. Das erste für sich aufgefangene Destillat wird wiederholt rectificirt, und jedesmal das zuerst Uebergehende gesammelt, bis man zuletzt eine constant zwischen 180° und 185° C. siedende Flüssigkeit erhält. Diese ist das gechlorte ameisensaure Methyloxyd, worin aller Wasserstoff durch Chlor vertauscht ist: $C_4Cl_4O_4 = C_2Cl_3O \,.\, C_2ClO_3$.

Diese im Wasser unlösliche, darin untersinkende Substanz hat ein specifisches Gewicht von 1,724 bei 12° C., sie besitzt einen starken Ge-

ruch; ihr Dampf wirkt erstickend. Sie siedet bei 180° bis 185° C. und geht unverändert über; bei einer Temperatur von 320° bis 350° C. wird sie zersetzt und geradeauf in Chlorkohlenoxyd zerlegt: $C_2Cl_3O . C_2ClO_3 = 4 C\left.\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right\}$. In Alkohol oder Methyloxydhydrat löst sie sich unter starker Erhitzung auf und verwandelt sich dabei in Salzsäure und oxychlorkohlensaures Aethyloxyd oder Methyloxyd, welche auf Zusatz von Wasser niederfallen. Das Resultat ist daher das nämliche, als wenn man Chlorkohlenoxydgas direct in Alkohol leitet. Wahrscheinlich geht der Bildung jenes Aethers dieselbe Umlagerung der Atome des gechlorten ameisensauren Methyloxyds voraus, welche es beim Erhitzen erfährt. — Wässerige Kalilauge, selbst concentrirte, verändert dasselbe auch beim Erhitzen nur wenig. Von wässerigem Ammoniak wird es unter heftiger Wärmeentbindung in Chlorammonium und Trichloracetoxylamid (Chloracetamid) zersetzt, welches als weisse krystallinische Masse mit ersterem gemengt niederfällt (Cahours [1]).

Cahours, dem wir die obigen Angaben über das gechlorte ameisensaure Methyloxyd verdanken, scheint übersehen zu haben, dass dieses 2 At. Sauerstoff zu viel enthält, um sich mit Ammoniak geradeauf in Chloracetamid und Chlorammonium zu zersetzen:

$$C_2Cl_3O . C_2ClO_3 + 2 NH_3 = C_2Cl_3O_2 . C_2NH_2 + NH_4Cl + O_2;$$

wenigstens giebt er nicht an, was aus diesen beiden Sauerstoffatomen geworden ist. Jene Bildung von Chloracetamid ist um so überraschender, als das Verhalten des Perchloressigäthers gegen Ammoniak, dem es sich sonst (namentlich in seinen Metamorphosen durch erhöhte Temperatur und durch Alkohol) ganz analog verhält, viel eher erwarten lässt, dass es sich unter gleichen Verhältnissen in Chlorammonium und Carbamid oder vielmehr in dessen Zersetzungsproduct durch Wasser, kohlensaures Ammoniak, verwandeln werde. Die von Cahours mitgetheilten Analysen stimmen indessen so genau mit der Zusammensetzung des Chloracetamids überein, dass die Angabe wohl nicht in Zweifel gezogen werden darf. Gleichwohl verdient die Zersetzung des gechlorten ameisensauren Methyloxyds durch Ammoniak, namentlich die Verwendung der bis jetzt unberücksichtigt gebliebenen übrigen beiden Sauerstoffatome, genauer erforscht zu werden (Kolbe).

Nach Berzelius ist das gechlorte ameisensaure Methyloxyd eine isomerische Modification von Chlorkohlenoxyd, und steht zu diesem in dem nämlichen Verhältnisse wie der Perchloressigäther zu dem isomeren sogenannten Chloraldehyd (Acetyl-Aci-Bichlorid, Berzelius).

Wenn man annehmen darf, dass in den zusammengesetzten Aetherarten auch das positive Oxyd, so lange es an die Säure gebunden ist, einer wirklichen Substitution des Wasserstoffs durch Chlor fähig ist, in der Weise, dass die Gruppirung der Atome in dem Substitutionsproduct dieselbe bleibt, wie wir sie in der wasserstoffhaltigen primären Verbindung uns vorstellen, so darf man kein Bedenken tragen, auch jenem Product eine dem ameisensauren Methyloxyd analoge Constitution zuzuschreiben, und sich darin gechlorte Ameisensäure mit gechlortem Methyloxyd zu einer Verbindung vereinigt zu denken, die allerdings von der ursprünglichen durch den viel lockeren Zusammenhang ihrer näheren Bestandtheile und durch das Bestreben ihrer Atome, sich

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XIX, p. 352.

zu einer einfacheren beständigeren Verbindung, nämlich zu dem isomeren Chlorkohlenoxyd, umzusetzen, wesentlich abweicht. Dieser Betrachtungsweise entsprechend würde seine rationelle Zusammensetzung durch die Formel $C_2Cl_3O . C_2ClO_3$ auszudrücken sein.

Andere Substitutionsproducte des ameisensauren Methyloxyds, in denen der Wasserstoff nur theilweise durch Chlor vertreten ist, sind noch nicht bekannt.

Ameisensaures Natron. 1) Neutrales Salz: $NaO . C_2H_3O + 2$ aq. Die wasserhaltenden Krystalle sind rhombische Säulen oder Tafeln mit zugeschärften Seitenflächen; das Salz schmeckt scharf salzig bitter; es löst sich in 2 Thln. kaltem Wasser, an feuchter Luft zerfliesst es, in Weingeist ist es nicht löslich. Die Krystalle verlieren beim Erwärmen ihr Wasser unter Schmelzen und Aufblähen, vollständiger beim Trocknen über Schwefelsäure.

Die Lösung des ameisensauren Natrons wird von Döbereiner benutzt, um Quecksilber, Silber, Gold, Palladium und Platin aus ihren Lösungen metallisch zu fällen, und dadurch von anderen Met llen zu trennen.

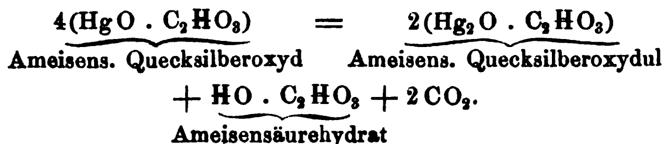
Man kann das Salz ferner benutzen, um vor dem Löthrohre die schweren Metalloxyde durch Zusammenschmelzen damit zu reduciren (Göbel).

2) Saures Salz, $NaO . C_2HO_3 + HO . C_2HO_3 +$ aq., wird in gleicher Weise wie das saure ameisensaure Kali dargestellt durch Auflösen des neutralen Salzes in concentrirter Ameisensäure und Verdampfen im luftleeren Raume. Das Salz bildet äusserst zerfliessliche stark saure Krystalle, welche leicht einen Theil der Säure verlieren, selbst schon beim Trocknen im Vacuum, leichter noch beim Wiederauflösen in Wasser und Verdampfen der Lösung (Bineau, s. saures ameisensaures Kali).

Ameisensaures Nickeloxydul krystallisirt in grünen, büschelförmig zusammengehäuften, Wasser haltenden Nadeln; sie sind leicht in Wasser löslich; beim Trocknen werden sie gelb.

Ameisensaures Quecksilberoxyd. Fein geriebenes Quecksilberoxyd löst sich in Ameisensäurehydrat, und bildet damit eine syrupähnliche Flüssigkeit, welche bei 0° C. unter der Luftpumpe über Schwefelsäure zu einer weissen, körnig krystallinischen, in Wasser leicht löslichen Masse eintrocknet. Bei der geringsten Erwärmung zerlegt sich das so erhaltene Oxydsalz, Kohlensäure und Ameisensäure werden frei, und es entsteht blendend weisses ameisensaures Quecksilberoxydul.

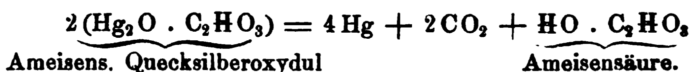
Quecksilberoxyd löst sich in der Kälte auch in verdünnter Ameisensäure ohne Zersetzung auf; beim gelinden Erwärmen zersetzt sich aber die Lösung unter Bildung von silberglänzendem Oxydulsalz, und Entwickelung von Kohlensäure und Freiwerden von Ameisensäure:



$$\underbrace{4(HgO . C_2HO_3)}_{\text{Ameisens. Quecksilberoxyd}} = \underbrace{2(Hg_2O . C_2HO_3)}_{\text{Ameisens. Quecksilberoxydul}}$$
$$+ \underbrace{HO . C_2HO_3}_{\text{Ameisensäurehydrat}} + 2CO_2.$$

Ameisensaures Quecksilberoxydul: $Hg_2O . C_2HO_3$. Man löst Quecksilberoxyd in wässeriger Ameisensäure, welche etwa 10 Proc. wasserfreier Säure enthält, in der Kälte, und erwärmt dann die Lösung

gelinde, worauf sich das Oxydulsalz als silberweisse glänzende Masse abscheidet, welche über Schwefelsäure im Vacuum, oder zwischen Fliesspapier bei 30° bis 40° C. getrocknet wird. Die Krystalle sind mikroskopische vier- bis sechsseitige schneeweisse Tafeln, seideglänzend von glimmerartigem Ansehen; fettig anzufühlen, sie haben einen salzigen metallischen Geschmack; sie lösen sich nicht in Weingeist und nur in 520 Thln. Wasser von 17° C.; die Lösung wird beim Erwärmen leicht zersetzt in freie Ameisensäure, Kohlensäure und metallisches Quecksilber:



$$\underbrace{2(Hg_2O\ .\ C_2HO_3)}_{\text{Ameisens. Quecksilberoxydul}} = 4\,Hg + 2\,CO_2 + \underbrace{HO\ .\ C_2HO_3}_{\text{Ameisensäure.}}$$

Das trockene Salz zersetzt sich im Dunkeln langsam, schneller am Licht, besonders wenn es noch etwas feucht ist; durch den Stoss oder Erwärmen auf 100° C. zerfällt es in gleicher Weise wie die Lösung; beim stärkeren Erhitzen erfolgt die Zersetzung unter schwacher Verpuffung.

Ameisensaures Silberoxyd: $AgO\ .\ C_2HO_3$. Silberoxyd wird durch erwärmte Säure sogleich reducirt; in kalter wässeriger Säure löst es sich unverändert, und durch Verdampfen der Lösung in der Kälte wird das Salz in rhomboëdrischen durchsichtigen Krystallen erhalten. Auch beim Mischen mässig concentrirter Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und ameisensaurem Alkali scheidet sich das Salz in kleinen, glänzendweissen Krystallen ab, welche unter dem Mikroskop die Form rhombischer vier- oder sechsseitiger Tafeln zeigen. Bei Anwendung sehr concentrirter Lösungen wird das Silbersalz in Form eines käsigen Niederschlages erhalten.

Das ameisensaure Silberoxyd schwärzt sich schnell, selbst im Dunkeln, besonders wenn es feucht ist. Beim Erhitzen zerfällt es sogleich in Metall und Kohlensäure, unter Abscheidung von Ameisensäure.

Ameisensaurer Strontian: $SrO\ .\ C_2HO_3 + 2\,aq.$ Die Verbindung wird in schönen durchsichtigen, sechsseitigen Säulen erhalten, welche dem rhombischen Systeme angehören, mit den Flächen $\infty P, \breve{P}\infty, \infty\breve{P}\infty, \frac{P}{2}$ und $\frac{2P2}{2}$; die beiden Hemiëdrien finden sich stets auf entgegengesetzten Seiten, ohne dass ihr Auftreten an eine bestimmte Seite des Prismas gebunden ist (Heusser). Nach Pasteur ist die Krystallform des ameisensauren Strontians ein gerades Prisma mit rhombischer Basis, an welchem sich zwei nicht congruente Hemiëdrien zeigen; man kann diese Krystalle je nach der Lage der hemiëdrischen Flächen als rechten und linken ameisensauren Strontian bezeichnen; dieses Salz bietet nun den eigenthümlichen Fall, dass seine Lösung nicht den polarisirten Lichtstrahl ablenkt, wie sonst fast alle Salze, an deren Krystallen sich nicht congruente Hemiëdrien finden; und dass beim Umkrystallisiren sich bald mehr rechtes, bald mehr linkes ameisensaures Salz bildet, während bei der Weinsäure die linken Krystalle z. B. beim Umkrystallisiren nur wieder die gleichen Krystalle geben. Pasteur nimmt daher an, dass die nicht deckbare Hemiëdrie bei diesem Salz nicht durch die besondere Gruppirung chemischer Moleküle bedingt sei, sondern auf Anordnung der physikalischen Moleküle beim Act des Krystallisirens beruhe, daher die Eigenschaft der Lösung nicht mehr

an die hemiëdrische Bildung der Krystalle erinnere (Pasteur[1]). Das Salz ist in Wasser löslich, es ist luftbeständig, beim Erwärmen zerfällt es zu einem weissen wasserfreien Pulver.

Ameisensaures Strontian-Kupferoxyd erhielt Heusser wie das betreffende Barytsalz aus der gemischten Lösung beider Salze in bläulich grünen Krystallen $\left.\begin{matrix}Cu\\Sr\end{matrix}\right\} O, C_2HO_3 + 4$ aq., oder in hellblauen Krystallen $2(SrO . C_2HO_3 + 2$ aq.$) + CuO . C_2HO_3 + 4$ aq.; beide Salze sind mit dem entsprechenden Kupfersalz isomorph (Heusser).

Ameisensaure Thonerde. Das Salz wird durch Fällen von ameisensaurem Baryt mit schwefelsaurer Thonerde und Abdampfen des Filtrats dargestellt; es krystallisirt schwierig und zerfliesst an der Luft, es löst sich leicht in Wasser; die Lösung des reinen Salzes kann ohne Zersetzung zum Kochen erhitzt werden; bei Gegenwart von schwefelsaurem Kali oder von Alaun trübt sie sich dagegen beim Sieden durch Abscheidung von basischem Thonerdesalz, welches sich beim Erkalten der Flüssigkeit wieder löst.

Ameisensaure Thorerde. Thorerdehydrat löst sich in wässeriger Ameisensäure, und beim freiwilligen Verdunsten des Salzes bilden sich Krystalle, welche sich in kochendem Wasser vollständig lösen, durch kaltes Wasser aber zersetzt werden, wobei ein basisches Salz zurückbleibt (Berzelius).

Ameisensaures Uranoxyd ist eine klebrige nicht krystallisirbare, an der Luft feucht werdende Masse.

Ameisensaures Uranoxydul ist noch nicht näher untersucht; beim Fällen von Uranchlorür mit ameisensaurem Natron bildet sich ein grüner Niederschlag, der sich in überschüssigem Natronsalz löst, und dann auch auf Zusatz von kaltem Uranchlorür sich nicht wieder bildet; beim Erhitzen der Flüssigkeit scheidet sich der grösste Theil des Urans in Verbindung mit einem Theil der Ameisensäure als graugrüner Niederschlag ab (Rammelsberg).

Ameisensaures Vanadoxyd. Vanadoxydhydrat löst sich in wässeriger Ameisensäure mit blauer Farbe, und beim Verdunsten bleibt eine blaue undurchsichtige, leicht in Wasser lösliche Salzmasse. Die wässerige Lösung bleibt bei Ueberschuss von etwas Säure blau; wenn diese durch Abdunsten an der Luft entfernt ist, wird die Lösung nach einiger Zeit grün.

Ameisensaures Wismuthoxyd. Ein in Wasser lösliches, beim Abdampfen krystallisirendes Salz.

Ameisensaures Zinkoxyd: $ZnO . C_2HO_3 + 2$ aq. Das durch Auflösen des Metalls oder seines Oxyds dargestellte Salz krystallisirt beim Abdampfen in wasserhellen Würfeln (Arvidson) oder in, dem Manganoxydulsalz isomorphen, monoklinometrischen Formen. Die Krystalle sind luftbeständig, sie lösen sich erst in 24 Thln. Wasser von 19° C., in Weingeist sind sie nicht löslich. Bei der trockenen Destillation zersetzen sie sich und entwickeln ein brennbares Gas von durchdringendem Geruch mit Zurücklassung von Kohle haltendem Zinkoxyd.

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXI, p. 67; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LII, S. 426; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1850, S. 166.

Ameisensaures Zinkoxyd-Baryt: $\left.\begin{matrix}Zn\\Ba\end{matrix}\right\} O . C_2HO_3 + 2 aq.$ Dieses Doppelsalz wird beim Abdampfen der gemischten Lösungen erhalten; es krystallisirt in triklinometrischen Formen.

Ameisensaures Zinnoxyd. Die freie Säure löst kein Zinnoxyd; werden Lösungen von Zinnchlorid und ameisensaurem Natron gemengt, so bleibt die Flüssigkeit in der Kälte unverändert; beim Erhitzen aber trübt sie sich, es bildet sich ein weisser gallertartiger Niederschlag, der beim Stehen nach einiger Zeit krystallinisch wird (Liebig).

Ameisensaures Zinnoxydul. Die Lösung des Metalls in Ameisensäure giebt beim Abdampfen eine Gallerte, während sich zugleich Zinnoxyd abscheidet. *Fe.*

Ameisenspiritus, Ameisengeist, ist ein pharmaceutisches Präparat, welches zu Waschungen gebraucht wird. Man bereitet es durch Destillation von 2 Thln. braunen Waldameisen mit 4 Thln. rectificirtem Weingeist von 60 Proc. und eben so viel Wasser, bis 4 Thle. übergegangen sind. Das Destillat ist klar und farblos, riecht spirituös belebend und reagirt sauer in Folge seines Gehalts an Ameisensäure. Ausserdem enthält es etwas von dem flüchtigen Oele der Ameisen und trübt sich daher mit Wasser. Mit einer Auflösung von essigsaurem Blei giebt der Ameisenspiritus einen Niederschlag von ameisensaurem Blei. Wenn der Spiritus, wie gewöhnlich, aus zinnernen Apparaten destillirt war, so enthält er öfters Zinnoxydul.

Der Rückstand von Bereitung des Ameisenspiritus lässt sich noch auf Ameisensäure benutzen. Man presst nämlich die Ameisen aus und überlässt die abgepresste Flüssigkeit eine Weile der Ruhe. Das auf der Oberfläche abgeschiedene fette Oel wird entfernt, die darunter befindliche Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk oder Kali neutralisirt und nach dem Filtriren abgedampft. Das rückständige Salz zersetzt man mit der Hälfte seines Gewichts concentrirter Schwefelsäure, die mit gleichen Theilen Wasser verdünnt ist, und destillirt, bis die übergehende Flüssigkeit anfängt sich zu trüben. Sie ist ziemlich reine Ameisensäure. Das nunmehr übergehende trübe Destillat enthält noch Ameisensäure, aus der man mit kohlensaurem Baryt ein reines Barytsalz gewinnen kann. *Wp.*

Ametalle, Nicht-Metalle, heissen die Metalloide im Gegensatz zu den Metallen.

Amethane. Aeltere Bezeichnung für die aminsauren Aether, Oxamethan u. s. w.

Amethyst (*Amethyste, Quarz-hyalin violet*). Ein violetter, mehr oder weniger dunkler, zuweilen, aber sehr selten, auch rosenrother, und oft mit streifigen Zeichnungen versehener Bergkrystall (krystallisirte Kieselerde), der seine Farbe einem geringen Mangangehalt verdankt, und deren Schönheit wegen als Schmuckstein benutzt wird. Seinen Namen hat er von ἀμέθυστος, d. h. trunkenlos, weil die Alten diesen Stein, als Amulet getragen, für ein Mittel gegen die Trunkenheit hielten. Siehe übrigens Bergkrystall. Was man orientalischen Amethyst zu nennen pflegt, ist die violette Abänderung des Corunds oder Sapphirs (Thonerde). *P.*

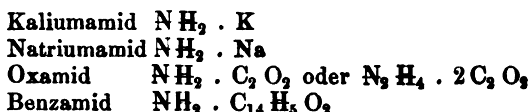
Amianth s. **Asbest.**

Amianthoid oder **Strahlstein**; eine Abänderung der **Hornblende** (s. d. A.).

Amidbasen nennt **Hofmann** die organischen Basen, welche entstehen, indem 1 Aeq. basischen Wasserstoffs im Ammoniak durch organische Radicale, z. B. durch Aethyl, ersetzt ist (s. **Basen, organische**).

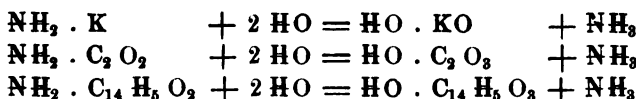
Amidcamphorsäure s. **Camphaminsäure.**

Amide nannte man zuerst gewisse Verbindungen von NH_2 (Amid) mit Radicalen, sowohl mit Metallen als auch mit säurebildenden Radicalen; vor 18 Jahren rechnete man dazu:



Kaliumamid	$NH_2 . K$
Natriumamid	$NH_2 . Na$
Oxamid	$NH_2 . C_2O_2$ oder $N_2H_4 . 2C_2O_2$
Benzamid	$NH_2 . C_{14}H_5O_2$

Alle diese Verbindungen verwandeln sich unter gewissen Umständen durch Aufnahme der Elemente des Wassers in Oxydhydrate und Ammoniak; man hat nämlich:



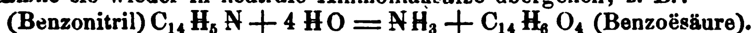
$$NH_2 . K + 2HO = HO . KO + NH_3$$
$$NH_2 . C_2O_2 + 2HO = HO . C_2O_3 + NH_3$$
$$NH_2 . C_{14}H_5O_2 + 2HO = HO . C_{14}H_5O_3 + NH_3$$

Wenn man diesen Charakter als den bezeichnendsten festhält, so kann man als Amide im weitesten Sinne alle diejenigen Verbindungen zusammenfassen, welche durch Aufnahme der Elemente des Wassers in Oxyde und Ammoniak (oder dem Ammoniak entsprechende organische Basen) zerfallen. Man erhält hierdurch eine ausgedehnte Classe von Verbindungen, welche unter sich zum Theil wenig Uebereinstimmung zeigen und sich wieder in mehrere Unterabtheilungen gruppiren lassen. **Laurent** und **Gerhardt** haben früher 4 (oder eigentlich 6) verschiedene Unterabtheilungen angenommen, nämlich:

1) **Eigentliche Amide** (einbasischer Säuren); sie entstehen aus den neutralen Ammoniaksalzen einbasischer Säuren unter Austreten von 2 Aeq. Wasser, und verwandeln sich durch Aufnahme von 2 Aeq. Wasser wieder in 1 Aeq. Säure und 1 Aeq. Ammoniak; z. B.:

(Benzamid) $C_{14}H_7NO_2 + 2HO = NH_3 + C_{14}H_6O_4$ (Benzoësäure).

2) **Nitrile**; sie entstehen aus den eigentlichen Amiden unter Austreten von 2 Aeq. Wasser, oder aus den neutralen Ammoniaksalzen einbasischer Säuren durch Verlust von 4 Aeq. Wasser, durch dessen Aufnahme sie wieder in neutrale Ammoniaksalze übergehen; z. B.:



(Benzonitril) $C_{14}H_5N + 4HO = NH_3 + C_{14}H_6O_4$ (Benzoësäure).

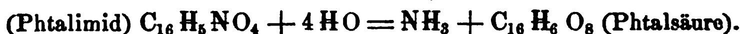
3) **Aminsäuren** (Amidsäuren); sie entstehen aus den sauren Ammoniaksalzen mehrbasischer Säuren durch Verlust von 2 Aeq. Wasser, und verwandeln sich durch Aufnahme von 2 Aeq. Wasser wieder in saure Ammoniaksalze; z. B.:



(Oxaminsäure) $C_4H_3NO_6 + 2HO = NH_3 + C_4H_2O_8$ (Oxalsäure).

4) **Imide**; sie entstehen aus den Amidsäuren durch Austreten von 2 Aeq. Wasser, oder aus den sauren Ammoniaksalzen durch Austreten

von 4 Aeq. Wasser. Durch Aufnahme von 4 Aeq. Wasser verwandeln sie sich wieder in saure Ammoniaksalze; z. B.:

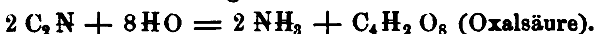


(Phtalimid) $C_{16}H_5NO_4 + 4HO = NH_3 + C_{16}H_6O_8$ (Phtalsäure).

Wenn man aus den neutralen Ammoniaksalzen zweibasischer Säuren 4 Aeq. Wasser wegnimmt, so entstehen

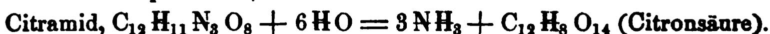
5) die den eigentlichen Amiden entsprechenden Diamide zweibasischer Säuren und durch Austreten von 8 Aeq. Wasser erhält man

6) den Nitrilen entsprechende Verbindungen. Von letzteren kennt man jedoch keine Beispiele, ausgenommen das Cyan, welches zu der Oxalsäure in dem angeführten Verhältniss steht:



$2C_2N + 8HO = 2NH_3 + C_4H_2O_8$ (Oxalsäure).

Da man neuerdings auch Amide dreibasischer Säuren kennen gelernt hat, so wären noch weitere Classen von Amiden anzureihen, nämlich: Triamide, entsprechend den eigentlichen Amiden, entstanden aus den neutralen Ammoniaksalzen dreibasischer Säuren durch Austreten von 6 Aeq. Wasser, wie z. B.:



Citramid, $C_{12}H_{11}N_3O_8 + 6HO = 3NH_3 + C_{12}H_8O_{14}$ (Citronsäure).

Ferner lassen sich aus den sauren Ammoniaksalzen der dreibasischen Säuren durch Austreten von 2, 4 oder 6 Aeq. Wasser noch verschiedene Verbindungen construiren, auf welche wir hier nicht näher eingehen wollen, da bis jetzt noch keine derselben dargestellt wurden.

In Betreff der Constitution dieser Verbindungen lassen sich dieselben in folgender Weise unterscheiden:

Die eigentlichen Amide (Diamide, Imide und Triamide) entsprechen in ihrer Constitution dem Ammoniak; sie gehören demselben Typus wie dieses an, enthalten aber an der Stelle von Wasserstoff andere Radicale. Sehen wir von den Amiden des Kaliums und Natriums ab, von welchen man kaum mehr als die Existenz kennt, und welche wahrscheinlich basische Natur besitzen, so sind die Radicale der Amide stark elektro-negativ, oder sie bilden mit Sauerstoff entschiedene Säuren. Hierin liegt der Hauptunterschied zwischen den Amiden und den organischen Basen (Amidbasen), welche gleichfalls dem Typus Ammoniak angehören, jedoch keine säurebildenden Radicale enthalten. Zwischen den eigentlichen Amiden und den organischen Basen findet jedoch ein allmäliger Uebergang statt, und bei manchen Verbindungen sind die Chemiker getheilter Meinung, ob sie zu den Basen oder den Amiden gerechnet werden müssen. So wird der Harnstoff von Dumas zu den Amiden gezählt, während die meisten Chemiker ihn zu den Basen stellen; ähnlich verhält es sich mit Glycocoll, Alanin, Leucin u. a. Wie diese Körper vereinigen sich auch viele bestimmte Amide, z. B. Acetamid und Benzamid, mit Säuren, wenn auch diese Verbindungen oft nur sehr lose sind und leicht zersetzt werden.

Man kann aber nicht nur 1 Aeq. Wasserstoff des Ammoniaks, sondern auch die beiden anderen durch zusammengesetzte Radicale vertreten, wodurch zwei weitere Unterabtheilungen der Amide erhalten werden, welche, durch Substitution aus den ersteren Amiden abgeleitet, als secundäre und tertiäre Amide unterschieden werden mögen. Hiernach theilen wir die eigentlichen Amide, welche aus 1 Aeq. Ammoniak sich ableiten, in folgende Ordnungen:

1) **Primäre Amide.** Allgemeine Formel[1] $\left.\begin{matrix}A\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$

2) **Secundäre Amide** . . . . $\left.\begin{matrix}A\\B\\H\end{matrix}\right\}N$ oder $\left.\begin{matrix}A_2\\H\end{matrix}\right\}N.$

3) **Tertiäre Amide** . . . . $\left.\begin{matrix}A\\B\\C\end{matrix}\right\}N$ oder $\left.\begin{matrix}A_2\\B\end{matrix}\right\}N.$

Hieran schliessen sich die Amide der zweibasischen Säuren (Diamide) und die Amide der dreibasischen Säuren (Triamide) in gleicher Weise an; diese leiten sich von 2 Aeq. Ammoniak oder von 3 Aeq. Ammoniak ab; man kann daher auch hier annehmen:

4) **Primäre Diamide.** Allgem. Formel $\left.\begin{matrix}A_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2.$

5) **Secundäre Diamide** . . . . . . $\left.\begin{matrix}A_2\\B_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ oder $\left.\begin{matrix}A_2\\BH\\H_2\end{matrix}\right\}N_2.$

6) **Tertiäre Diamide** . . . . $\left.\begin{matrix}A_2\\B_2\\C_2\end{matrix}\right\}N_2$ oder $\left.\begin{matrix}A_2\\B_2\\CH\end{matrix}\right\}N_2.$

sowie auch:

7) **Primäre Triamide** . . . . $\left.\begin{matrix}A_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3.$

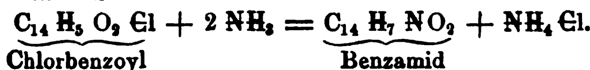
8) **Secundäre Triamide** . . . . . . $\left.\begin{matrix}A_3\\B_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3.$

9) **Tertiäre Triamide** . . . . $\left.\begin{matrix}A_3\\B_3\\C_3\end{matrix}\right\}N_3.$

1) Primäre Amide (einbasischer Säuren).

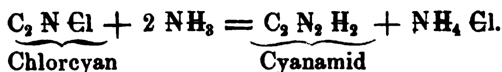
Diese Amide, die gewöhnlichsten und am besten untersuchten, stehen zu den neutralen Ammoniaksalzen einbasischer Säuren in dem Verhältniss, dass sie 2 Aeq. Wasser weniger wie diese enthalten. Man kennt folgende Bildungsweisen derselben:

1) Durch Einwirkung der Chlorüre der Säureradicale auf Ammoniak, wobei man entweder trockenes gasförmiges Ammoniak oder auch käufliches kohlensaures Ammoniak (**Gerhardt**) anwendet. Es entsteht nebenbei Salmiak:



$$\underbrace{C_{14}H_5O_2Cl}_{\text{Chlorbenzoyl}} + 2\,NH_3 = \underbrace{C_{14}H_7NO_2}_{\text{Benzamid}} + NH_4Cl.$$

[1]) A, B, C mögen hier beliebige organische Radicale bezeichnen, von welchen jedoch wenigstens A ein säurebildendes sein muss; A_2, B_2, C_2 sollen 2 Aeq. organischer Radicale bezeichnen, von welchen wiederum wenigstens A_2 ein Radical einer zweibasischen Säure darstellt; A_3, B_3, C_3 sind 3 Aeq. Radical, wovon A_3 jedenfalls das einer dreibasischen Säure.



$$\underbrace{C_2NCl}_{\text{Chlorcyan}} + 2\,NH_3 = \underbrace{C_2N_2H_2}_{\text{Cyanamid}} + NH_4Cl.$$

2) Durch Einwirkung wasserfreier einbasischer Säuren (Anhydride) auf Ammoniak; es bildet sich nebenbei das Ammoniaksalz der einbasischen Säure:

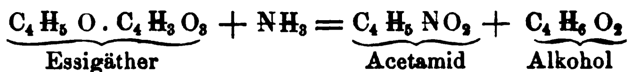


$$\underbrace{2\,C_{14}H_5O_3}_{\text{Benzoësäureanhydrid}} + 2\,NH_3 = \underbrace{C_{14}H_7NO_2}_{\text{Benzamid}} + \underbrace{NH_4O\,.\,C_{14}H_5O_3}_{\text{Benzoësaures Ammoniak}}$$

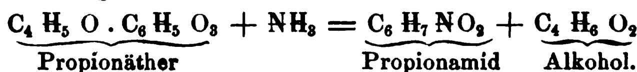


$$\underbrace{2\,C_{18}H_7O_3}_{\text{Zimmtsäureanhydrid}} + 2\,NH_3 = \underbrace{C_{18}H_9NO_2}_{\text{Cinnamid}} + \underbrace{NH_4O\,.\,C_{18}H_7O_3}_{\text{Zimmtsaures Ammoniak.}}$$

3) Durch Behandlung der neutralen Aetherarten mit Ammoniak, wobei neben dem Amid Alkohol entsteht. Diese Bildungsweise ist für die Darstellung der leicht löslichen Amide den anderen vorzuziehen, da man die Amide hierbei nicht mit Ammoniaksalzen gemengt erhält, von welchen sie oft nur schwierig zu trennen sind. Das Ammoniak zersetzt indessen die Aetherarten in der Regel nicht sogleich, sondern nur allmälig, und erfordert daher eine längere Berührung mit dem Aether. Benzoëäther, Essigäther und andere müssen wochenlang mit wässerigem (oder weingeistigem) Ammoniak in Berührung bleiben, bevor sie sich in Amide verwandelt haben. Sehr beschleunigt wird die Bildung, wenn die Mischung des Aethers mit dem wässerigen Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren auf 100° bis 110° C. erhitzt wird. Schon nach wenigen Stunden ist die Umsetzung vollendet (Dumas):



$$\underbrace{C_4H_5O\,.\,C_4H_3O_3}_{\text{Essigäther}} + NH_3 = \underbrace{C_4H_5NO_2}_{\text{Acetamid}} + \underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}}$$



$$\underbrace{C_4H_5O\,.\,C_6H_5O_3}_{\text{Propionäther}} + NH_3 = \underbrace{C_6H_7NO_2}_{\text{Propionamid}} + \underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}}$$

4) Auch die Glyceride geben bei der Behandlung mit Ammoniak Amide, neben Glycerin, doch ist diese Bildungsweise noch wenig untersucht. Auch die Methyl-, Amyl- und übrigen zusammengesetzten Aetherarten verhalten sich gegen Ammoniak in entsprechender Weise.

Einige Amide haben noch besondere Bildungsweisen, auf welche wir hier nicht näher eingehen können. Beispielsweise führen wir nur die Entstehung des Benzamids durch Oxydation der Hippursäure mit Bleihyperoxyd an:

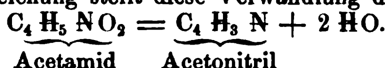


$$\underbrace{C_{18}H_9NO_6}_{\text{Hippursäure}} + 6\,O = \underbrace{C_{14}H_7NO_2}_{\text{Benzamid}} + 4\,CO_2 + 2\,HO.$$

Die Amide der einbasischen Säuren entstehen nur selten beim Erhitzen der neutralen Ammoniaksalze; im Gegentheil verwandeln sie sich sehr häufig schon beim Kochen mit Wasser unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in Ammoniaksalze (z. B. Butyramid). Sie werden beim Kochen mit Kalilauge, sowie auch durch Säuren, leicht in die betreffende Säure und Ammoniak übergeführt.

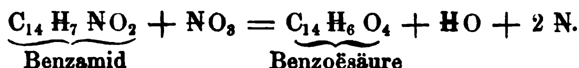
Durch Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure wird ihnen 2 Aeq. Wasser entzogen, wodurch sie in Nitrile übergehen. Dieselbe Verwandlung erleiden sie häufig, wenn sie im Dampfzustand über erhitzten Aetzkalk oder Aetzbaryt geleitet werden.

Folgende Gleichung stellt diese Verwandlung dar:



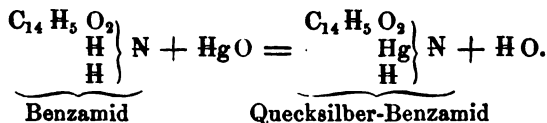
$$\underbrace{C_4 H_5 N O_2}_{\text{Acetamid}} = \underbrace{C_4 H_3 N}_{\text{Acetonitril}} + 2 HO.$$

Salpetrige Säure verwandelt sie wieder in freie Säuren unter Entwickelung von Stickstoff; z. B.:



$$\underbrace{C_{14} H_7 N O_2}_{\text{Benzamid}} + NO_3 = \underbrace{C_{14} H_6 O_4}_{\text{Benzoësäure}} + HO + 2 N.$$

Die Amide sind meistens feste, leicht schmelzbare und oft ohne Zersetzung flüchtige neutrale Stoffe, die in Wasser, Alkohol und Aether gewöhnlich sich lösen. Sie vereinigen sich öfters mit Säuren zu sauer reagirenden Verbindungen; so giebt das Acetamid die Verbindungen $2\,(C_4 H_5 N O_2) + H Cl$ und $C_4 H_5 N O_2 + HO\,.\,NO_5$. Auch mit Metalloxyden vereinigen sie sich, unter Abscheidung von Wasser; sie enthalten daher durch Metalle vertretbaren Wasserstoff. Das Benzamid liefert z. B. mit Quecksilberoxyd $C_{14} H_6 Hg N O_2$, oder



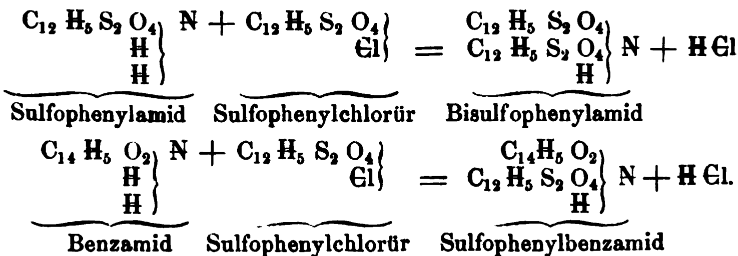
$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_{14} H_5 O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Benzamid}} + HgO = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{14} H_5 O_2 \\ Hg \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Quecksilber-Benzamid}} + HO.$$

Auch Kalium entwickelt aus ihnen Wasserstoff und scheint dabei anfangs denselben zu substituiren; bei stärkerem Erhitzen entsteht jedoch neben anderen Producten Cyankalium.

2) Secundäre Amide.

Aehnlich wie durch Metalle lässt sich der Wasserstoff der primären Amide auch durch organische Radicale vertreten, wodurch zuerst secundäre Amide entstehen. Aus Ammoniak leiten sie sich durch Substitution von 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. organischer Radicale (in 1 Aeq. Ammoniak) ab, von welchen das eine wenigstens ein Säureradical sein muss, während das zweite gleichfalls ein Säureradical, aber auch ein Alkoholradical sein kann. Obgleich beide Arten sich nicht charakteristisch unterscheiden, stellen wir sie doch der Uebersicht wegen in zwei verschiedene Gruppen.

Die secundären Amide mit 2 Aeq. verschiedener oder identischer Säureradicale einbasischer Säuren sind erst kürzlich von Gerhardt und Chiozza entdeckt worden; man kennt sie daher wenig. Sie entstehen durch Einwirkung der Chlorüre der Säureradicale auf die primären Amide, also ebenso wie die primären Amide aus Ammoniak sich ableiten. Man hat z. B.:

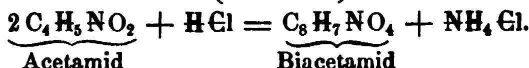


$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_{12} H_5 S_2 O_4 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Sulfophenylamid}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{12} H_5 S_2 O_4 \\ Cl \end{matrix}\right\}}_{\text{Sulfophenylchlorür}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{12} H_5 S_2 O_4 \\ C_{12} H_5 S_2 O_4 \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Bisulfophenylamid}} + H Cl$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_{14} H_5 O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Benzamid}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{12} H_5 S_2 O_4 \\ Cl \end{matrix}\right\}}_{\text{Sulfophenylchlorür}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{14} H_5 O_2 \\ C_{12} H_5 S_2 O_4 \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Sulfophenylbenzamid}} + H Cl.$$

Statt der Amide wendet man hierbei noch besser die Metallverbindungen der Amide an; es bildet sich alsdann statt Salzsäure ein Chlormetall.

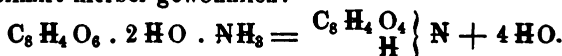
Eine andere Entstehungsweise ist die Behandlung der primären Amide mit trockener Salzsäure in der Wärme; aus Acetamid erhält man hierbei z. B. Biacetamid (Strecker):



$$\underbrace{2\,C_4H_5NO_2}_{\text{Acetamid}} + HCl = \underbrace{C_8H_7NO_4}_{\text{Biacetamid}} + NH_4Cl.$$

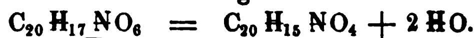
Zu derselben Abtheilung lassen sich auch die sogenannten Imide rechnen; sie enthalten statt zweier Radicale nur ein einziges; welches aber das Aequivalent von zwei Radicalen einbasischer Säuren besitzt. So ist das Succinimid, $\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H\end{matrix}\right\}N$, und das Phtalimid, $\left.\begin{matrix}C_{16}H_4O_4\\H\end{matrix}\right\}N$, obigen secundären Amiden in vielen Beziehungen entsprechend.

Die Imide lassen sich jedoch weit einfacher als die obigen secundären Amide darstellen, nämlich durch Erhitzen der sauren Ammoniaksalze zweibasischer Säuren, wobei 4 Aeq. Wasser entweichen. Das Imid sublimirt hierbei gewöhnlich:



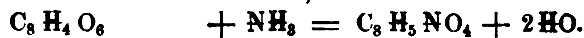
$$\underbrace{C_8H_4O_6\,.\,2\,HO\,.\,NH_3}_{\text{Zweifach-bernsteins. Ammoniak}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Succinimid}} + 4\,HO.$$

Auch die Amidsäuren der zweibasischen Säuren gehen beim Erhitzen unter Freiwerden von Wasser häufig in Imide über:



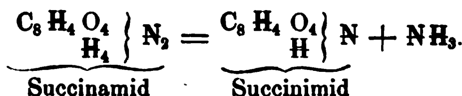
$$\underbrace{C_{20}H_{17}NO_6}_{\text{Camphoraminsäure}} = \underbrace{C_{20}H_{15}NO_4}_{\text{Camphorimid}} + 2\,HO.$$

Die Anhydride der zweibasischen Säuren gehen beim Erhitzen mit Ammoniak zum Theil in Imide über; man hat z. B.:



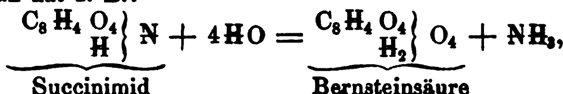
$$\underbrace{C_8H_4O_6}_{\text{Bernsteinsäure-Anhydrid}} + NH_3 = \underbrace{C_8H_5NO_4}_{\text{Succinimid}} + 2\,HO.$$

Endlich geben die primären Amide der zweibasischen Säuren beim Erhitzen, indem Ammoniak entweicht, secundäre Amide oder Imide. Man hat z. B.:



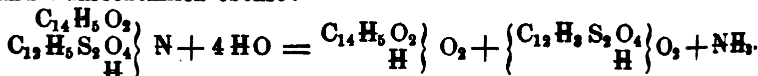
$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H_4\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Succinamid}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Succinimid}} + NH_3.$$

Die Imide, sowie auch die secundären Amide einbasischer Säuren, werden durch Kochen mit Säuren oder Alkalien zersetzt; unter Aufnahme von 4 Aeq. Wasser verwandeln sie sich in Ammoniak und Säuren. Man hat z. B.:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Succinimid}} + 4\,HO = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4}_{\text{Bernsteinsäure}} + NH_3,$$

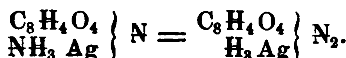
und wahrscheinlich ebenso:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{12}H_5S_2O_4\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Sulfophenyl-benzamid}} + 4\,HO = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Benzoësäure}} + \underbrace{\left\{\begin{matrix}C_{12}H_5S_2O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Phenylschwefelsäure}} + NH_3.$$

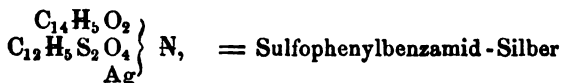
Die secundären Amide vereinigen sich häufig mit Metalloxyden (namentlich Silberoxyd) unter Abscheidung von Wasser; sie enthalten daher durch Metalle vertretbaren Wasserstoff. Das Succinimid giebt mit salpetersaurem Silberoxyd und wenig Ammoniak versetzt Silbersuccinimid, $\left.\begin{matrix} C_8H_4O_4 \\ Ag \end{matrix}\right\} N$.

Auch mit Ammoniak vereinigen sie sich, sowie gleichzeitig mit Ammoniak und Silberoxyd, in letzterem Falle wird 1 Aeq. Wasser abgeschieden; man hat z. B. ein Succinimid-Silberammonium:

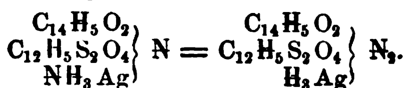


$$\left.\begin{matrix} C_8H_4O_4 \\ NH_3\ Ag \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} C_8H_4O_4 \\ H_3Ag \end{matrix}\right\} N_2.$$

Ganz entsprechende Verbindungen bilden die secundären Amide einbasischer Säuren; Gerhardt und Chiozza führen z. B. folgende Verbindungen an:



$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ C_{12}H_5S_2O_4 \\ Ag \end{matrix}\right\} N, \quad = \text{Sulfophenylbenzamid-Silber}$$



$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ C_{12}H_5S_2O_4 \\ NH_3Ag \end{matrix}\right\}}_{\text{Sulfophenylbenzamid-Silberammonium}} N = \left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ C_{12}H_5S_2O_4 \\ H_3Ag \end{matrix}\right\} N_2.$$

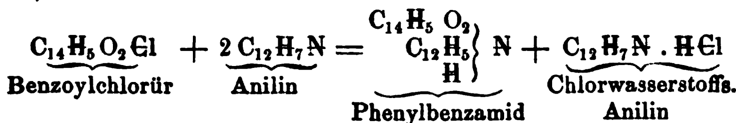
Letztere Verbindungen entsprechen den Diamiden; sie lassen sich von 2 Aeq. Ammoniak ableiten, worin 2 Aeq. Wasserstoff durch Säureradicale vertreten sind, und der Unterschied zwischen beiden besteht darin, dass in den Diamiden 2 Aeq. eines untheilbaren Radicals vorhanden sind, wogegen die zwei Radicale in obigen Verbindungen sich trennen lassen.

Die zweite Abtheilung der secundären Amide enthält diejenigen Verbindungen, welche aus den primären Amiden durch Substitution von 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Alkoholradical sich ableiten. Mit dem Ammoniak verglichen, enthalten sie 1 Aeq. Wasserstoff vertreten durch 1 Aeq. Säureradical und 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Alkoholradical, während das dritte Aequivalent Wasserstoff des Ammoniaks unverändert geblieben ist.

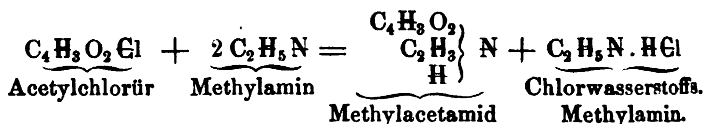
Die Zahl dieser Verbindungen ist bis jetzt noch nicht sehr gross, aber sie lässt sich durch weitere Versuche ausserordentlich vermehren; bis jetzt hat man nämlich nur mit Anilin, Aethylamin und wenigen anderen Basen in dieser Beziehung experimentirt, aber alle anderen Amidbasen werden ohne Zweifel ähnliche secundäre Amide liefern.

Diese secundären Amide entstehen aus den Amidbasen auf dieselbe Weise, wie die primären Amide aus Ammoniak, also:

1) Durch Einwirkung der Chlorüre der Säureradicale auf Amidbasen, neben dem chlorwasserstoffsauren Salz der Base:

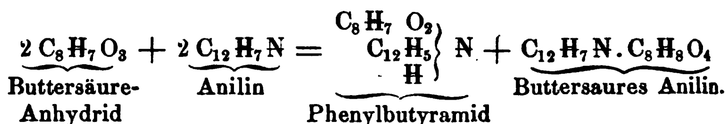


$$\underbrace{C_{14}H_5O_2Cl}_{\text{Benzoylchlorür}} + \underbrace{2\,C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Phenylbenzamid}} + \underbrace{C_{12}H_7N\ .\ HCl}_{\text{Chlorwasserstoffs. Anilin}}$$



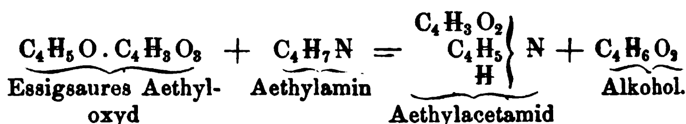
$$\underbrace{C_4H_3O_2Cl}_{\text{Acetylchlorür}} + \underbrace{2\,C_2H_5N}_{\text{Methylamin}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\ C_2H_3\\ H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Methylacetamid}} + \underbrace{C_2H_5N\,.\,HCl}_{\text{Chlorwasserstoffs. Methylamin.}}$$

2) Durch Einwirkung wasserfreier Säuren auf Amidbasen, neben einem Salz der Amidbase:



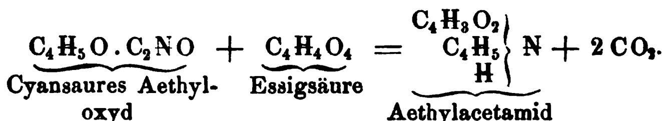
$$\underbrace{2\,C_8H_7O_3}_{\text{Buttersäure-Anhydrid}} + \underbrace{2\,C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\ C_{12}H_5\\ H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Phenylbutyramid}} + \underbrace{C_{12}H_7N\,.\,C_8H_8O_4}_{\text{Buttersaures Anilin.}}$$

3) Durch Behandlung neutraler Aetherarten mit Amidbasen, wobei neben dem Amid Alkohol entsteht:



$$\underbrace{C_4H_5O\,.\,C_4H_3O_3}_{\text{Essigsaures Aethyloxyd}} + \underbrace{C_4H_7N}_{\text{Aethylamin}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\ C_4H_5\\ H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Aethylacetamid}} + \underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}}$$

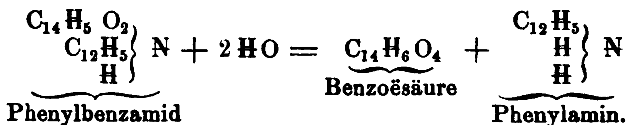
4) Einige dieser secundären Amide entstehen ferner noch auf verschiedene Weise; cyansaures Aethyloxyd giebt mit Essigsäurehydrat Aethylacetamid und Kohlensäure:



$$\underbrace{C_4H_5O\,.\,C_2NO}_{\text{Cyansaures Aethyloxyd}} + \underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäure}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\ C_4H_5\\ H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Aethylacetamid}} + 2\,CO_2.$$

In Betreff der Nomenclatur dieser Verbindungen ist anzuführen, dass man die Phenylamide (aus Anilin dargestellte secundäre Amide) gewöhnlich Anilide genannt hat (z. B. Benzanilid); am passendsten möchte es sein, die Namen der verschiedenen in den Amiden erhaltenen organischen Radicale anzuführen.

Die secundären Amide, welche 1 Aeq. Alkoholradical enthalten, zerfallen durch Einwirkung der Alkalien und starken Säuren in eine Säure und eine Amidbase; es wird also nicht Ammoniak frei, sondern der Stickstoff bleibt in Verbindung mit dem Alkoholradical; es zerlegt sich z. B.:



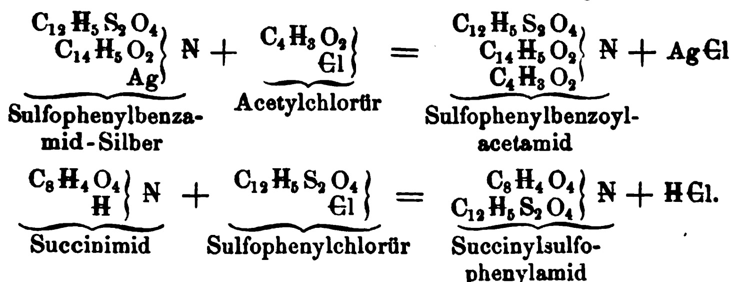
$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\ C_{12}H_5\\ H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Phenylbenzamid}} + 2\,HO = \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Phenylamin.}}$$

3) Tertiäre Amide.

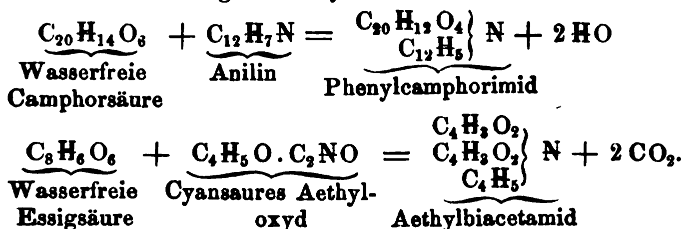
Sie leiten sich von 1 Aeq. Ammoniak durch Vertretung der 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. Radical ab, von welchen wenigstens das eine ein Säureradical sein muss. Man hat daher folgende drei Arten tertiärer Amide mit 1 Aeq. Stickstoff:

a) Amide mit 3 Aeq. Säureradical,
b) „ „ 2 Aeq. Säureradical und 1 Aeq. Alkoholradical,
c) „ „ 1 Aeq. Säureradical und 2 Aeq. Alkoholradical.

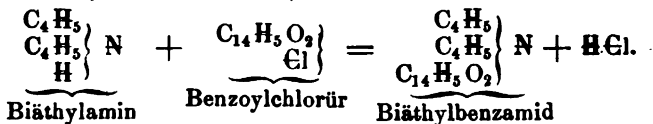
Die Amide mit 3 Aeq. Säureradical entstehen durch Einwirkung der Chloride der Säureradicale auf die secundären Amide (mit 2 Aeq. Säureradical) oder besser noch deren Metallverbindungen:



Die Amide mit 2 Aeq. Säureradical und 1 Aeq. Alkoholradical erhält man durch Erhitzen der wasserfreien Säuren mit Amidbasen (z. B. Anilin), oder auch beim Zusammenbringen der wasserfreien Säuren mit den Aetherverbindungen der Cyansäure. Man hat z. B.:

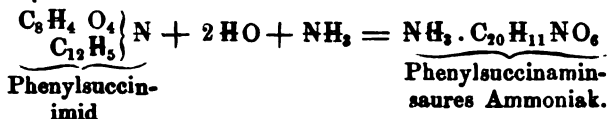


Die Amide mit 2 Aeq. Alkoholradical und 1 Aeq. Säureradical sind noch kaum bekannt; voraussichtlich werden sie sich durch Einwirkung der Chlorüre der Säureradicale, der wasserfreien Säuren und der Aetherarten einbasischer Säuren auf secundäre Basen (mit 2 Aeq. Alkoholradical) darstellen lassen, z. B.:



Ueber die Verwandlungen der tertiären Amide ist wenig bekannt; vermuthlich werden sich die Amide mit 3 Aeq. Säureradical durch Säuren und Alkalien unter Aufnahme von 6 Aeq. Wasser in 3 Aeq. Säurehydrat und 1 Aeq. Ammoniak zerlegen; diejenigen aber, welche 1 oder 2 Aeq. Alkoholradical enthalten, liefern beim Erhitzen mit Kalihydrat organische Basen.

Die tertiären Amide, welche 1 Aeq. Phenyl enthalten, hat man Anile genannt, das Phenylcamphorimid wird daher auch als Camphoranil bezeichnet. Die Anile entwickeln mit Kalihydrat Anilin. Beim Kochen mit Ammoniak vereinigen sie sich damit unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser und bilden das Ammoniaksalz einer Amidsäure:

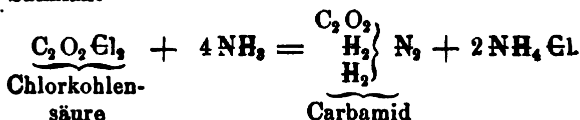


4) Primäre Diamide.

Formel: $\left.\begin{matrix}A_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\} N_2$. Den primären Amiden der einbasischen Säuren sind die Diamide in vieler Beziehung verwandt; verdoppelt man die Gleichungen, welche Bildung und Zersetzung der primären Amide einbasischer Säuren darstellen, so hat man die Gleichungen für die Bildung und Zersetzung der Amide zweibasischer Säuren (der sogenannten Diamide). Die zweibasischen Säuren enthalten nämlich in einem in der Regel untheilbaren Molekül 2 Aeq. Säureradical und in den neutralen Ammoniaksalzen daher auch 2 Aeq. Ammoniak. Die Amide derselben enthalten daher auch 2 Aeq. Stickstoff, und sie entstehen aus den neutralen Ammoniaksalzen unter Abscheidung von 4 Aeq. Wasser. Die primären Diamide leiten sich also von 2 Aeq. Ammoniak ab, durch Vertretung von 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Säureradical.

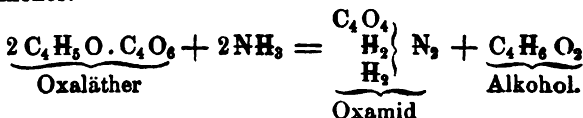
Sie haben im Allgemeinen die Bildungsweisen der primären Amide einbasischer Säuren, doch finden sich einige Unterschiede, welche wir hervorheben wollen. Sie bilden sich

1) durch Einwirkung der Chlorüre der Säureradicale auf Ammoniak neben Salmiak:



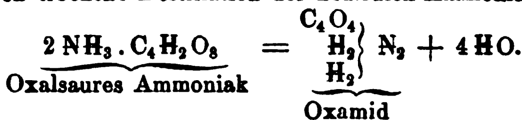
$$\underbrace{C_2O_2Cl_2}_{\text{Chlorkohlensäure}} + 4\,NH_3 = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Carbamid}} + 2\,NH_4Cl.$$

2) durch Zersetzung der neutralen Aetherarten mit Ammoniak neben Alkohol:



$$\underbrace{2\,C_4H_5O\,.\,C_4O_6}_{\text{Oxaläther}} + 2\,NH_3 = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4O_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Oxamid}} + \underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}}$$

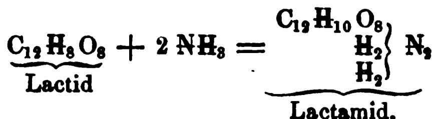
3) durch trockene Destillation der neutralen Ammoniaksalze:



$$\underbrace{2\,NH_3\,.\,C_4H_2O_8}_{\text{Oxalsaures Ammoniak}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4O_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Oxamid}} + 4\,HO.$$

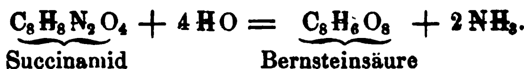
Diese Bildungsweise findet für die primären Amide einbasischer Säuren nur selten statt. Dagegen entstehen die Diamide nicht aus wasserfreien zweibasischen Säuren und Ammoniak, sondern man erhält hierbei Amidsäuren.

Eine eigenthümliche Bildungsweise ist für das Lactamid noch anzuführen, nämlich durch Vereinigung von Lactid und Ammoniak (wenn überhaupt das Lactamid der zweibasischen Milchsäure entspricht):



$$\underbrace{C_{12}H_8O_8}_{\text{Lactid}} + 2\,NH_3 = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_{10}O_8\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Lactamid.}}$$

Die Diamide zerfallen beim Kochen mit Säuren und Alkalien unter Aufnahme von 4 Aeq. Wasser in Ammoniak und freie Säure; z. B.:



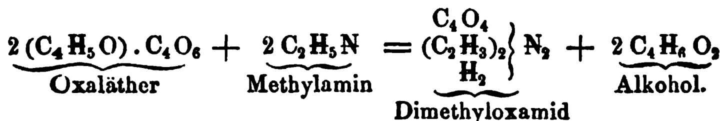
$$\underbrace{C_8H_8N_2O_4}_{\text{Succinamid}} + 4\,HO = \underbrace{C_8H_6O_8}_{\text{Bernsteinsäure}} + 2\,NH_3.$$

Einige derselben entwickeln beim Erhitzen Ammoniak und verwandeln sich in Imide (vergl. oben).

5) Secundäre Diamide.

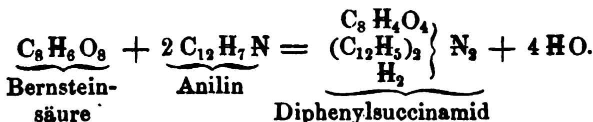
Formel: $\left.\begin{matrix}A_2\\B_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$. Dieselben entsprechen den secundären Amiden der einbasischen Säuren, wenn man deren Formel verdoppelt, enthalten aber wenigstens ein untheilbares Radical einer zweibasischen Säure, während die beiden anderen Aequivalente organischen Radicals entweder auch ein zweibasisches Säureradical, oder auch zwei Radicale einbasischer Säuren, oder endlich 2 Aeq. Alkoholradicale sein können. Nur letztere Verbindungen sind bis jetzt bekannt, aber es ist kein Zweifel, dass auch die übrigen sich durch die Einwirkung der Chlorüre der Säureradicale auf die primären Diamide darstellen lassen werden.

Sie entstehen durch Zersetzung der neutralen Aetherarten zweibasischer Säuren mittelst Amidbasen, wie Methylamin, Aethylamin u. s. w.:



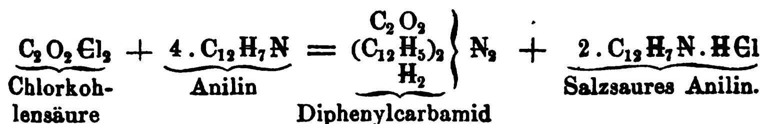
$$\underbrace{2\,(C_4H_5O)\,.\,C_4O_6}_{\text{Oxaläther}} + \underbrace{2\,C_2H_5N}_{\text{Methylamin}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4O_4\\(C_2H_3)_2\\H_2\end{matrix}\right\}}_{\text{Dimethyloxamid}} N_2 + \underbrace{2\,C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}}$$

Auch beim Erhitzen der neutralen Salze zweibasischer Säuren mit Amidbasen, oder beim Erhitzen einer Mischung des Säurehydrats mit Amidbasen, z. B. Anilin, entstehen secundäre Diamide:



$$\underbrace{C_8H_6O_8}_{\text{Bernsteinsäure}} + \underbrace{2\,C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\(C_{12}H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Diphenylsuccinamid}} + 4\,HO.$$

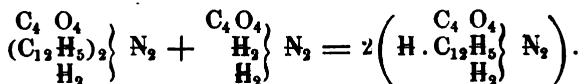
Auch die Chlorüre der zweibasischen Säureradicale geben mit den Amidbasen dieselben Amide, z. B.:



$$\underbrace{C_2O_2Cl_2}_{\text{Chlorkohlensäure}} + \underbrace{4\,.\,C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(C_{12}H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}}_{\text{Diphenylcarbamid}} N_2 + \underbrace{2\,.\,C_{12}H_7N\,.\,HCl}_{\text{Salzsaures Anilin.}}$$

Beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickeln dieselben Amidbasen (Anilin, Methylamin u. s. w.) und es bildet sich ein Kalisalz der Säure.

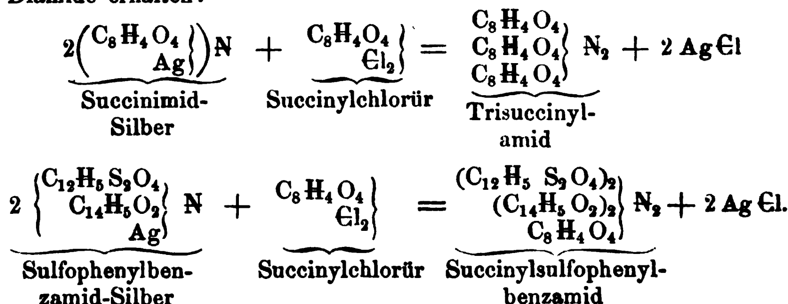
Zwischen den secundären Diamiden und den primären Diamiden könnte man noch eine Gruppe von Amiden einschieben, welche ein Radical einer zweibasischen Säure und 1 Aeq. Alkoholradical neben 3 Aeq. Wasserstoff enthielte; wie z. B. Phenylbioxamid, $\left.\begin{matrix}C_4O_4\\H\,.\,C_{12}H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, doch wird man diese bis jetzt sehr vereinzelt stehenden Amide vielleicht besser als Doppelverbindungen primärer und secundärer Amide ansehen, obige Verbindung z. B. als:



$$\left.\begin{matrix} C_4\,O_4 \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 + \left.\begin{matrix} C_4\,O_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 = 2\left(\left.\begin{matrix} C_4\,O_4 \\ H\,.\,C_{12}H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \right).$$

6) Tertiäre Diamide.

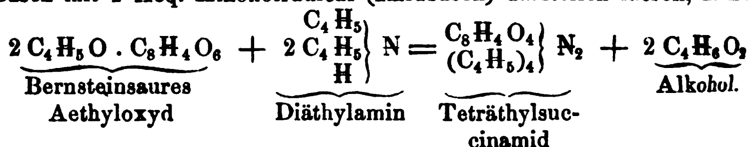
Formel: $\left.\begin{matrix} A_2 \\ B_2 \\ C_2 \end{matrix}\right\} N_2$. Die bis jetzt dargestellten Amide werden durch Einwirkung der Chlorüre der Säureradicale auf secundäre Amide oder Diamide erhalten:



$$\underbrace{2\left(\left.\begin{matrix} C_8H_4O_4 \\ Ag \end{matrix}\right\} N\right)}_{\text{Succinimid-Silber}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_8H_4O_4 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}}_{\text{Succinylchlorür}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_8H_4O_4 \\ C_8H_4O_4 \\ C_8H_4O_4 \end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Trisuccinylamid}} + 2\,AgCl$$

$$\underbrace{2\left\{\left.\begin{matrix} C_{12}H_5S_2O_4 \\ C_{14}H_5O_2 \\ Ag \end{matrix}\right\} N\right.}_{\text{Sulfophenylbenzamid-Silber}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_8H_4O_4 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}}_{\text{Succinylchlorür}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} (C_{12}H_5\,S_2O_4)_2 \\ (C_{14}H_5O_2)_2 \\ C_8H_4O_4 \end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Succinylsulfophenylbenzamid}} + 2\,AgCl.$$

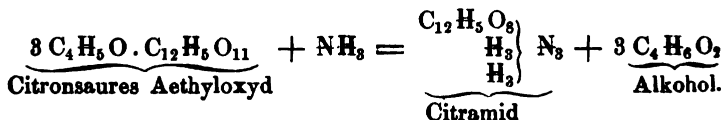
Tertiäre Diamide, welche 4 Aeq. Alkoholradicale enthalten, werden sich durch Zersetzung neutraler Aetherarten zweibasicher Säuren durch Basen mit 2 Aeq. Alkoholradical (Imidbasen) darstellen lassen, z. B.:



$$\underbrace{2\,C_4H_5O\,.\,C_8H_4O_6}_{\text{Bernsteinsaures Aethyloxyd}} + \underbrace{2\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Diäthylamin}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_8H_4O_4 \\ (C_4H_5)_4 \end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Teträthylsuccinamid}} + \underbrace{2\,C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}}$$

7) Primäre Triamide.

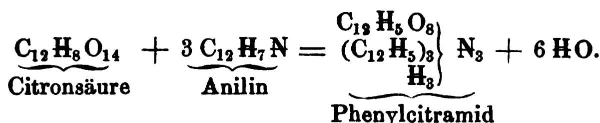
Formel: $\left.\begin{matrix} A_3 \\ H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3$. Diese Amide enthalten ein untheilbares Radical einer dreibasischen Säure und entsprechen daher 3 Aeq. Ammoniak, worin 3 Aeq. Wasserstoff durch das Radical der Säure vertreten sind. Man kennt bis jetzt nur das Amid der Citronsäure aus dieser Abtheilung, aber es bedarf nur weiterer Versuche, um die Zahl der hierher gehörigen Verbindungen zu vermehren. Das Citramid erhält man durch Einwirkung des Ammoniaks auf Citronsäureäther:



$$\underbrace{3\,C_4H_5O\,.\,C_{12}H_5O_{11}}_{\text{Citronsaures Aethyloxyd}} + NH_3 = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_8 \\ H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3}_{\text{Citramid}} + \underbrace{3\,C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}}$$

8) Secundäre Triamide.

Formel: $\left.\begin{matrix} A_3 \\ B_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3$. Auch von dieser Gruppe ist nur ein einziges Glied bekannt, das Phenylcitramid (Citranilid), welches durch Erhitzen von Citronsäure und Anilin erhalten wird:

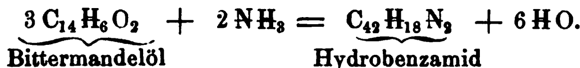


$$\underbrace{C_{12}H_8O_{14}}_{\text{Citronsäure}} + \underbrace{3\,C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_8\\(C_{12}H_5)_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3}_{\text{Phenylcitramid}} + 6\,HO.$$

Tertiäre Triamide sind bis jetzt nicht dargestellt worden.

In dem Vorhergehenden haben wir eine Uebersicht der verschiedenen Amide gegeben, deren Zahl jetzt schon so gross geworden ist, dass sie nur durch Anführung der Namen der Radicale und einen gemeinsamen Gattungsnamen bezeichnet werden können; die Thätigkeit der Chemiker wird bald die noch bemerklichen Lücken ausgefüllt haben. Die in der ersten Uebersicht aufgeführten **Nitrile** und **Aminsäuren** sind von den eigentlichen Amiden wesentlich verschieden. Was letztere betrifft, so verweisen wir auf den Art. **Amidsäuren**. Die Nitrile, welche sich aus den primären Amiden durch Austritt von 2 Aeq. Wasser ableiten, zeigen nicht mehr die Constitution des Ammoniaks, sondern sie sind Cyanverbindungen von Alkoholradicalen.

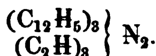
Eine eigenthümliche Gruppe amidartiger Verbindungen bilden die sogenannten **Hydramide**. Sie entstehen aus den meisten Aldehyden und Ammoniak unter Austreten von Wasser, und zwar so, dass 3 Aeq. Aldehyd mit 2 Aeq. Ammoniak unter Austritt von 6 Aeq. Wasser sich verbinden. Die erste Verbindung der Art, welche man kennen lernte, war das Hydrobenzamid:



$$\underbrace{3\,C_{14}H_6O_2}_{\text{Bittermandelöl}} + 2\,NH_3 = \underbrace{C_{42}H_{18}N_2}_{\text{Hydrobenzamid}} + 6\,HO.$$

Später lernte man mehrere entsprechende Verbindungen kennen. Sie werden durch Säuren wieder in die ursprünglichen Stoffe (Ammoniak und Aldehydrat) verwandelt, durch Alkalien, sowie beim Erhitzen für sich erleiden sie dagegen eine merkwürdige **isomere** Umwandlung, indem sie in entschiedene Basen übergehen. Die Constitution dieser Verbindungen ist noch ziemlich unvollständig bekannt.

Man kann annehmen, dass dieselben 2 Aeq. Ammoniak entsprechen, worin 3 Aeq. Wasserstoff durch $3\,C_2H$, drei andere Aequivalente Wasserstoff durch drei andere Radicale ersetzt sind; für das Hydrobenzamid lässt sich z. B. folgende Constitution annehmen:

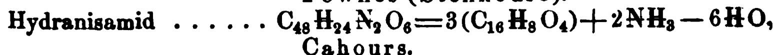


$$\left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)_3\\(C_2H)_3\end{matrix}\right\}N_2.$$

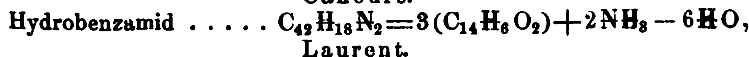
Die Bildung der Hydramide erfolgt beim Zusammenbringen von Ammoniak mit vielen aldehydartigen Körpern. Sie sind theils sauerstoffhaltig, theils sauerstofffrei. Man kennt bis jetzt nur folgende Glieder:



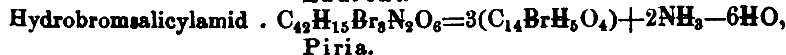
Furfuramid (Fucusamid) $C_{30}H_{12}N_2O_6 = 3\,(C_{10}H_4O_4) + 2NH_3 - 6HO$, Fownes (Stenhouse).



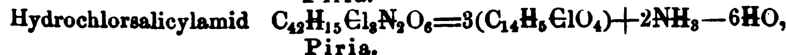
Hydranisamid . . . . . . $C_{48}H_{24}N_2O_6 = 3\,(C_{16}H_8O_4) + 2\,NH_3 - 6\,HO$, Cahours.



Hydrobenzamid . . . . . $C_{42}H_{18}N_2 = 3\,(C_{14}H_6O_2) + 2\,NH_3 - 6\,HO$, Laurent.



Hydrobromsalicylamid . $C_{42}H_{15}Br_3N_2O_6 = 3(C_{14}BrH_5O_4) + 2NH_3 - 6HO$, Piria.



Hydrochlorsalicylamid $C_{42}H_{15}Cl_3N_2O_6 = 3(C_{14}H_5ClO_4) + 2NH_3 - 6HO$, Piria.

Hydrocinnamid . . . . . . $C_{54}H_{24}N_2 = 3(C_{18}H_8O_2) + 2NH_3 - 6HO$, Laurent.

Hydrosalicylamid . . . . $C_{42}H_{18}N_2O_6 = 3(C_{14}H_6O_4) + 2NH_3 - 6HO$, Ettling.

Wie man sieht, kennt man keine Hydramide, welche sich von den Aldehyden der fetten Säuren (Essigsäure, Valeriansäure u. a.) ableiten.

Wir geben zum Schluss ein Verzeichniss der bis jetzt dargestellten Amide (mit Ausnahme der Isatinamide, Benzoïnamide und ähnlicher Amide von unbekannter Constitution):

Primäre Amide.

Acetamid	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N.$	Dumas, Malaguti u. Leblanc.
Anisamid	$\left.\begin{matrix}C_{16}H_7O_4\\H_2\end{matrix}\right\}N.$	Cahours.
Arachinamid	$\left.\begin{matrix}C_{40}H_{39}O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N.$	Gössmann u. Scheven.
Benzamid	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N.$	Liebig u. Wöhler.
Butyramid	$\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N.$	Chancel.
Capramid (Rutamid) . . .	$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{19}O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N.$	Rowney.
Chinonamid (?)	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_3O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N.$	Woskresensky.
Cinnamid	$\left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N.$	Cahours.
Cumaramid	$\left.\begin{matrix}C_{18}H_5O_4\\H_2\end{matrix}\right\}N.$	Chiozza u. Frapoli.
Cuminamid	$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{11}O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N.$	Field.
Cyanamid	$\left.\begin{matrix}C_2N\\H_2\end{matrix}\right\}N.$	Cloëz.
Elaïdinamid	$\left.\begin{matrix}C_{36}H_{33}O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N.$	Rowney.
Imabenzil	$\left.\begin{matrix}C_{28}H_9O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N.$	Laurent.
Margaramid	$\left.\begin{matrix}C_{32}H_{31}O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N.$	Boullay.
Nitrobenzamid	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_4(NO_4)O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N.$	Field, Chancel.
Nitrocinnamid	$\left.\begin{matrix}C_{18}H_6(NO_4)O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N.$	Chiozza.
Oenanthylamid	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_{13}O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N.$	Chiozza u. Malherba.
Oleïnamid	$\left.\begin{matrix}C_{36}H_{33}O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N.$	Rowney.
Propionamid	$\left.\begin{matrix}C_6H_5O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N.$	Dumas, Malaguti u. Leblanc.
Pyromucamid	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_3O_4\\H_2\end{matrix}\right\}N.$	Malaguti.

Ricinolamid	$\left.\begin{matrix}C_{36}H_{33}O_4\\H_2\end{matrix}\right\}N.$	Bouis.
Sulfophenylamid	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\ S_2\ O_4\\H_2\end{matrix}\right\}N.$	Gerhardt u. Chiozza.
Trichloracetamid	$\left.\begin{matrix}C_4\ Cl_3\ O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N.$	Cloëz.
Valeramid	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_9\ O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N.$	Dumas, Malaguti u. Leblanc.
Salicylamid (?)	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5\ O_4\\H_2\end{matrix}\right\}N.$	Cahours.

Secundäre Amide.

Aethylacetamid . . . . (Acetäthylamid)	$\left.\begin{matrix}C_4\ H_3\ O_2\\C_4\ H_5\\H\end{matrix}\right\}N.$	Wurtz.
Aethylcyanamid	$\left.\begin{matrix}C_2\ N\\C_4\ H_5\\H\end{matrix}\right\}N.$	Cahours u. Cloëz.
Amylcyanamid	$\left.\begin{matrix}C_2\ N\\C_{10}H_{11}\\H\end{matrix}\right\}N.$	Cahours u. Cloëz.
Benzilimid	$\left.\begin{matrix}C_{28}H_9\ O_2\\C_{28}H_9\ O_2\\H\end{matrix}\right\}N.$	Laurent.
Benzonitranisamid . . . . . (Benzonitranisid)	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_6(NO_4)O_2\\C_{14}H_5\ O_2\\H\end{matrix}\right\}N.$	Cahours.
Benzonitrocuminamid . . . (Benzonitrocumid)	$\left.\begin{matrix}C_{18}H_{10}(NO_4)\\C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}N.$	Cahours.
Camphorimid	$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{14}O_4\\H\end{matrix}\right\}N.$	Laurent.
Chlorsuccinimid	$\left.\begin{matrix}C_8\ Cl_4\ O_4\\H\end{matrix}\right\}N.$	Malaguti, Gerhardt.
Cinnitranisamid . . . . (Cinnitranisid)	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_6(NO_4)O_2\\C_{18}H_7\ O_2\\H\end{matrix}\right\}N.$	Cahours.
Citraconimid	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_4\ O_4\\H\end{matrix}\right\}N.$	Gottlieb.
Diacetamid	$\left.\begin{matrix}C_4\ H_3\ O_2\\C_4\ H_3\ O_2\\H\end{matrix}\right\}N.$	Strecker.
Dibenzoylimid . . . . (Toluylbenzamid)	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5\ O_2\\C_{14}H_7\\H\end{matrix}\right\}N.$	Robson.
Disulfophenylamid	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\ S_2\ O_4\\C_{12}H_5\ S_2\ O_4\\H\end{matrix}\right\}N.$	Gerhardt u. Chiozza.
Methylacetamid	$\left.\begin{matrix}C_4\ H_3\ O_2\\C_2\ H_3\\H\end{matrix}\right\}N.$	Wurtz.

Methylcyanamid	$\left.\begin{matrix} C_2\ N \\ C_2\ H_3 \\ H \end{matrix}\right\} N.$	Cahours u. Cloëz.
Nitrophtalimid	$\left.\begin{matrix} C_{16}H_3(NO_4)O_4 \\ H \end{matrix}\right\} N.$	Laurent.
Paramid . . . . (Mellamid)	$\left.\begin{matrix} C_8\ O_4 \\ H \end{matrix}\right\} N(?).$	Wöhler.
Phenylacetamid. . . . . . . (Acetanilid)	$\left.\begin{matrix} C_4\ H_3\ O_2 \\ C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N.$	Gerhardt.
Phenylanisamid . . . . (Anisanilid)	$\left.\begin{matrix} C_{16}H_7\ O_4 \\ C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N.$	Cahours.
Phenylbenzamid . . . . . . (Benzanilid)	$\left.\begin{matrix} C_{14}H_5\ O_2 \\ C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N.$	Gerhardt.
Phenylbutyramid . . . . . . (Butyranilid)	$\left.\begin{matrix} C_8\ H_7\ O_2 \\ C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N.$	Gerhardt.
Phenylcinnamid . . . . . . (Cinnanilid)	$\left.\begin{matrix} C_{18}H_7\ O_2 \\ C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N.$	Cahours.
Phenylcuminamid . . . . . (Cuminanilid)	$\left.\begin{matrix} C_{20}H_{11}O_2 \\ C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N.$	Cahours.
Phenylformylamid . . . . . (Formanilid)	$\left.\begin{matrix} C_2\ H\ O_2 \\ C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N.$	Gerhardt.
Phenylnitrobenzamid . . . (Nitrobenzanilid)	$\left.\begin{matrix} C_{14}H_4(NO_4)O_2 \\ C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N.$	Bertagnini.
Phenyloxaluramid . . . . . (Oxaluranilid)	$\left.\begin{matrix} C_6\ H_3\ N_2\ O_6 \\ C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N.$	Laurent u. Gerhardt.
Phenylsulfophenylamid . .	$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5\ S_2\ O_4 \\ C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N.$	Biffi u. Chiozza.
Phenylvaleramid . . . . . . (Valeranilid)	$\left.\begin{matrix} C_{10}H_9\ O_2 \\ C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N.$	Chiozza.
Phtalimid	$\left.\begin{matrix} C_{16}H_4\ O_4 \\ H \end{matrix}\right\} N.$	Laurent.
Pyrotartrimid	$\left.\begin{matrix} C_{10}H_6\ O_4 \\ H \end{matrix}\right\} N.$	Arppe.
Salicylimid	$\left.\begin{matrix} C_{14}H_4\ O_2 \\ H \end{matrix}\right\} N.$	Limpricht.
Succinimid	$\left.\begin{matrix} C_8\ H_4\ O_4 \\ H \end{matrix}\right\} N.$	d'Arcet.
Sulfophenylbenzamid . . .	$\left.\begin{matrix} C_{14}H_5\ O_2 \\ C_{12}H_5\ S_2\ O_4 \\ H \end{matrix}\right\} N.$	Gerhardt u. Chiozza.

Sulfophenylcuminamid . . .	$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{11}O_2\\ C_{12}H_5\ S_2\ O_4\\ H\end{matrix}\right\}N.$	Gerhardt u. Chiozza.
Tetrachloracetamid	$\left.\begin{matrix}C_4\ Cl_3O_2\\ Cl\\ H\end{matrix}\right\}N(?).$	Cloëz.

Tertiäre Amide.

Aethylbiacetamid	$\left.\begin{matrix}C_4\ H_3\ O_2\\ C_4\ H_3\ O_2\\ C_4\ H_5\end{matrix}\right\}N.$	Wurtz.
Benzoylsalicylamid	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5\ O_4\\ C_{14}H_5\ O_2\\ H\end{matrix}\right\}N.$	Limpricht.
Diamylcyanamid	$\left.\begin{matrix}C_2\ N\\ C_{10}H_{11}\\ C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}N.$	Cahours u. Cloëz.
Diäthylcyanamid	$\left.\begin{matrix}C_2\ N\\ C_4\ H_5\\ C_4\ H_5\end{matrix}\right\}N.$	Cahours u. Cloëz.
Dinitrophenylcitraconimid	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_4\ O_4\\ C_{12}H_3\,(NO_4)_2\end{matrix}\right\}N.$	Gottlieb.
Jodphenylcitraconimid . .	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_4\ O_4\\ C_{12}H_4\ I\end{matrix}\right\}N.$	Gottlieb.
Methyläthylcyanamid . . .	$\left.\begin{matrix}C_2\ N\\ C_4\ H_5\\ C_2\ H_3\end{matrix}\right\}N.$	Cahours u. Cloëz.
Nitrophenylpyrotartrimid . (Nitropyrotartranil)	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_6\ O_4\\ C_{12}H_4(NO_4)\end{matrix}\right\}N.$	Arppe.
Phenylcamphorimid . . . . (Camphoranil)	$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{14}O_4\\ C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N.$	Laurent u. Gerhardt.
Phenylcitraconimid. . . . . (Citraconanil)	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_4\ O_4\\ C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N.$	Gottlieb.
Phenyldibenzamid . . . . . (Dibenzanilid)	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5\ O_2\\ C_{14}H_5\ O_2\\ C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N.$	Gerhardt u. Chiozza.
Phenylmalimid . . . . (Malanil)	$\left.\begin{matrix}C_8\ H_4\ O_6\\ C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N.$	Arppe.
Phenylphtalimid . . . . . . (Phtalanil)	$\left.\begin{matrix}C_{16}H_4\ O_4\\ C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N.$	Laurent u. Gerhardt.
Phenylpyrotartrimid . . . . (Pyrotartranil)	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_6\ O_4\\ C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N.$	Arppe.
Phenylsuccinimid . . . . . . (Succinanil)	$\left.\begin{matrix}C_8\ H_4\ O_4\\ C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N.$	Laurent u. Gerhardt.
Phenyltartrimid . . . . (Tartranil)	$\left.\begin{matrix}C_8\ H_4\ O_8\\ C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N.$	Arppe.
Succinilsulfophenylamid .	$\left.\begin{matrix}C_8\ H_4\ O_4\\ C_{12}H_5\ S_2\ O_4\end{matrix}\right\}N.$	Gerhardt u. Chiozza.
Sulfophenylbenzoylacetamid	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\ S_2\ O_4\\ C_{14}H_5\ O_2\\ C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}N.$	Gerhardt u. Chiozza.

Sulfophenylbenzoylcuminamid	$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5\,S_2\,O_4 \\ C_{14}H_5\,O_2 \\ C_{20}H_{11}O_2 \end{matrix}\right\} N.$	Gerhardt u. Chiozza.
Sulfophenyldibenzamid . .	$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5\,S_2\,O_4 \\ C_{14}H_5\,O_2 \\ C_{14}H_5O_2 \end{matrix}\right\} N.$	Gerhardt u. Chiozza.

Primäre Diamide.

Bibromchinonamid . . . . . (Bromanilamid)	$\left.\begin{matrix} C_{12}Br_2O_4 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2.$	Stenhouse.
Bichlorchinonamid . . . . . (Chloranilamid)	$\left.\begin{matrix} C_{12}Cl_2O_4 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2.$	Laurent.
Camphoramid	$\left.\begin{matrix} C_{20}H_{14}O_4 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2.$	Laurent.
Carbamid	$\left.\begin{matrix} C_2\,O_2 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2.$	Regnault.
Fumaramid	$\left.\begin{matrix} C_8\,H_2\,O_4 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2.$	Hagen.
Glycolamid	$\left.\begin{matrix} C_8\,H_6\,O_8 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2.$	Dessaignes.
Malamid. . . . . (Asparagin?)	$\left.\begin{matrix} C_8\,H_4\,O_6 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2.$	Vauquelin, Robiquet u. Liebig.
Mucamid	$\left.\begin{matrix} C_{12}H_8O_{12} \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2.$	Malaguti.
Oxamid	$\left.\begin{matrix} C_4\,O_4 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2.$	Dumas.
Paratartramid	$\left.\begin{matrix} C_8\,H_4\,O_8 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2.$	Pasteur.
Sebamid	$\left.\begin{matrix} C_{20}H_{16}O_4 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2.$	Carlet.
Suberamid	$\left.\begin{matrix} C_{16}H_{12}O_4 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2.$	Laurent.
Succinamid	$\left.\begin{matrix} C_8\,H_4\,O_4 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2.$	Fehling.
Tartramid.	$\left.\begin{matrix} C_8\,H_4\,O_8 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2.$	Desmondésir.

Secundäre Diamide.

Diäthyloxamid	$\left.\begin{matrix} C_4\,O_4 \\ (C_4\,H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2.$	Wurtz.
Diamyloxamid	$\left.\begin{matrix} C_4\,O_4 \\ (C_{10}\,H_{11})_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2.$	Wurtz.
Dimethyloxamid	$\left.\begin{matrix} C_4\,O_4 \\ (C_2\,H_3)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2.$	Wurtz.
Dinaphtylcarbamid	$\left.\begin{matrix} C_2\,O_2 \\ (C_{20}\,H_7)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2.$	Delbos.

Dinaphtylsulfocarbamid	$\left.\begin{matrix} C_2S_2 \\ (C_{20}H_7)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2.$	Delbos.
Diphenylaconitamid	$\left.\begin{matrix} C_{12}H_3O_6 \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N_2.$	Pebal.
Diphenylcarbamid . . . . (Carbanilid)	$\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2.$	Hofmann.
Diphenylmalamid . . . . (Malanilid)	$\left.\begin{matrix} C_8H_4O_6 \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2.$	Arppe.
Diphenyloxamid . . . . (Oxanilid, Phenyloxamid)	$\left.\begin{matrix} C_4O_4 \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2.$	Hofmann, Gerhardt.
Diphenylsuberamid . . . . (Suberanilid)	$\left.\begin{matrix} C_{16}H_{12}O_4 \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2.$	Laurent u. Gerhardt.
Diphenylsulfocarbamid . . . . (Sulfocarbanilid)	$\left.\begin{matrix} C_2S_2 \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2.$	Hofmann.
Diphenylsuccinamid . . . . . . (Succinanilid)	$\left.\begin{matrix} C_8H_4O_4 \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2.$	Laurent u. Gerhardt.
Diphenylsulfocarbamid . . . . (Sulfocarbanilid)	$\left.\begin{matrix} C_2S_2 \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2.$	Hofmann.
Diphenyltartramid . . . . (Tartranilid)	$\left.\begin{matrix} C_8H_4O_8 \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2.$	Arppe.
Nitrophenylcarbamid . . . . . (Nitrocarbanilamid)	$\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_{12}H_4NO_4 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2.$	Hofmann.
Phenylcarbamid . . . . (Carbanilamid)	$\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_{12}H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2.$	Hofmann.
Phenylitaconamid . . . . (Itaconanilid)	$\left.\begin{matrix} C_{10}H_4O_4 \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2.$	Gottlieb.
Phenyloxamid . . . . (Oxanilamid)	$\left.\begin{matrix} C_4O_4 \\ C_{12}H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2.$	Hofmann.

Tertiäre Diamide.

Phenylcitrimid . . . . (Citranilimid)	$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_8 \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N_2.$	Pebal.
Succinildisulfophenylbenzamid	$\left.\begin{matrix} (C_{12}H_5S_2O_4)_2 \\ (C_{14}H_5O_2)_2 \\ C_8H_4O_4 \end{matrix}\right\} N_2.$	Gerhardt u. Chiozza.
Trisuccinamid	$\left.\begin{matrix} C_8H_4O_4 \\ C_8H_4O_4 \\ C_8H_4O_4 \end{matrix}\right\} N_2.$	Gerhardt u. Chiozza.

Triamide.

Citramid	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_8 \\ H_6\end{matrix}\right\} N_3$.	Desmondésir.	
Phenylcitramid . . . . (Citranilid)	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_8 \\ (C_{12}H_5)_3 \\ H_3\end{matrix}\right\} N_3$.	Pebal.	*A. S.*

Amidin, Amidine. Saussure nannte zuerst die durch Abdampfen des Filtrats vom verdünnten Stärkekleister erhaltene Masse Amidin. Guérin Varry nannte sie Amidine, und stellte sie durch längeres Kochen von 1 Thl. Stärkmehl mit 100 Thln. Wasser und Abdampfen des Filtrats her. Als Amidin bezeichnete Guérin Varry den in kaltem wie in heissem Wasser unlöslichen Theil des Stärkmehls. Béchamp [1]) hat in neuester Zeit dieses zwischen Stärkmehl und Dextrin stehende Product untersucht, und nennt es lösliches Stärkmehl (*Fécule soluble*) (s. Stärkmehl). *Fe.*

Amidogen nennt man ein hypothetisches Radical NH_2, dessen Wasserstoffverbindung das Ammoniak ist. Man nahm dasselbe Radical in den sogenannten Amiden an, welche man von den wasserfreien Säuren durch Vertretung von 1 Sauerstoff durch 1 Aeq. Amidogen ableitete, z. B.:


$C_{14}H_5O_2 + O$, wasserfreie Benzoësäure,


$C_{14}H_5O_2 + NH_2$ Benzamid.

Auch in den organischen Basen setzte man die Existenz des Amidogens voraus: das Verhältniss zwischen den Alkoholbasen (Amidbasen) und den Aethern ist nämlich dasselbe wie das zwischen den wasserfreien Säuren und Amiden:


$C_4H_5 + O$, Aethyloxyd,


$C_4H_5 + NH_2$, Aethylamid (Aethylamin).

Da es sich aber später zeigte, dass nicht nur ein einzelnes Aequivalent Wasserstoff des Ammoniaks sich in dieser Weise durch organische Radicale vertreten lässt, sondern dass alle drei Wasserstoffäquivalente in gleicher Weise und mit gleicher Leichtigkeit sich ersetzen lassen, so fiel jeder Grund weg, einem einzelnen Aequivalent Wasserstoff in dem Ammoniak eine bevorzugte Stellung einzuräumen, und die zwei anderen Aeq. Wasserstoff für inniger mit Stickstoff verbunden anzunehmen. Die Annahme eines besonderen Radicals Amidogen wurde daher überflüssig, obwohl der Begriff Amid zur Erleichterung des Verständnisses vorläufig noch beibehalten werden wird. *A. S.*

Amidon, Amidone, nennt Payen die Substanz, welche in den Stärkmehlkörnern die concentrischen Schichten bildet. Dasselbe Wort wird auch als überhaupt gleichbedeutend mit Stärke oder Stärkmehl (s. d. Art.) gebraucht. *Fe.*

Amidongummi, syn. mit Stärkegummi oder Dextrin.

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLVIII, p. 471.

Amidonzucker, syn. mit **Stärkezucker** oder **Glucose**.

Amidophenas nennt Laurent das Phenylamin oder Anilin (s. d.).

Amidsäuren, syn. mit **Aminsäuren**.

Amidüre hat man wohl die den Oxydulsalzen entsprechenden Amide genannt.

Amidulin nennt Schulze[1]) die durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Lösung veränderte Stärke; es ist vollkommen löslich in heissem Wasser, wird aber durch Jod gebläuet, ist also eine Zwischenstufe zwischen Stärkmehl, Inulin und Dextrin (s. Amidin, Stärkmehl).

Amidwasserstoff. Wenn man das hypothetische Amid oder Amidogen NH_2 als das Radical des Ammoniaks betrachtet, ist dieser letztere Körper als Amidwasserstoff $H . NH_2$ zu bezeichnen.

Amilen, Amilverbindungen s. **Amylen, Amylverbindungen.**

Amilyl, syn. mit **Amilen.**

Aminsäuren, Amidsäuren nennt man eine Classe von Säuren, welche aus Ammoniaksalzen unter Austreten von Wasser entstanden gedacht werden können, und welche unter Aufnahme von Wasser wieder in Ammoniak und (stickstofffreie) Säuren zerfallen. Sie haben daher mit den Amiden Aehnlichkeit in der Art der Entstehung und der Zersetzung, unterscheiden sich aber von denselben dadurch, dass sie den Charakter entschiedener Säuren zeigen. Einige derselben, an welchen man die sauren Eigenschaften früher übersah, hat man zu den Amiden gerechnet (z. B. Salicylamid).

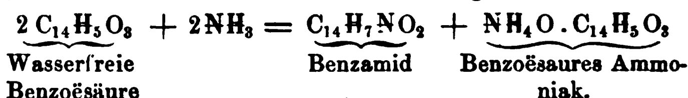
Was die Constitution dieser Verbindungen betrifft, so muss sie der der übrigen Säuren entsprechend angenommen werden; nach der gewöhnlicheren Annahme wird man sie als Hydrate betrachten; Gerhardt leitet sie vom Typus Ammoniumoxydhydrat, $\left.\begin{matrix} NH_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$, ab, worin der Wasserstoff des Ammoniums theilweise oder ganz durch andere Radicale vertreten ist. Hiernach muss es drei verschiedene Arten solcher Aminsäuren geben, je nachdem nämlich 2, 3 oder 4 Aeq. Wasserstoff[2]) durch andere Radicale ersetzt sind, von welchen jedoch hauptsächlich nur die beiden ersten Abtheilungen bekannt sind, während man von den letzten nur einzelne Beispiele kennt, genug jedoch, die Existenz derselben darzuthun.

Man hat früher die Aminsäuren als Doppelverbindungen von Säuren

---

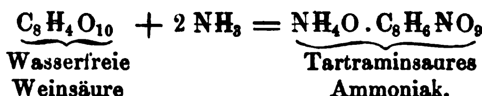
[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIV, S. 178. — [2]) Wenn 1 Aeq. Wasserstoff im Ammoniumoxydhydrat durch 1 Aeq. Säureradical ersetzt wird, so erhält man nur das Ammoniaksalz der Säure.

mit Amiden betrachtet, ähnlich wie man die sauren Salze als Doppelsalze von neutralen Salzen mit Säuren ansehen kann. Solche Verbindungen von Säuren mit Amiden (einbasischer Säuren) sind aber noch nicht dargestellt worden; behandelt man wasserfreie einbasische Säuren mit Ammoniak, so erhält man ein Amid neben dem Ammoniaksalz der Säure, ohne dass beide mit einander in Verbindung treten. Man hat z. B.:



$$\underbrace{2\,C_{14}H_5O_3}_{\text{Wasserfreie Benzoësäure}} + 2\,NH_3 = \underbrace{C_{14}H_7NO_2}_{\text{Benzamid}} + \underbrace{NH_4O\,.\,C_{14}H_5O_3}_{\text{Benzoësaures Ammoniak.}}$$

Anders verhält es sich mit wasserfreien zweibasischen Säuren: bei der Behandlung mit Ammoniak geben sie das Ammoniaksalz einer Aminsäure:



$$\underbrace{C_8H_4O_{10}}_{\text{Wasserfreie Weinsäure}} + 2\,NH_3 = \underbrace{NH_4O\,.\,C_8H_6NO_9}_{\text{Tartraminsaures Ammoniak.}}$$

Dieses Verhalten kann selbst als ein unterscheidendes Merkmal der mehrbasischen Säuren von den einbasischen angesehen werden. Das untheilbare Molekül der Radicale zweibasischer Säuren vertritt 2 Aeq. einbasischer Radicale; letztere theilen sich in zwei verschiedene Verbindungen (Amid und Ammoniaksalz), erstere, welche sich nicht theilen können, bleiben als Aminsäure vereinigt. Wollte man die Tartraminsäure als eine Verbindung von Tartramid und Weinsäure ansehen, so müsste man entweder ihr Aequivalent verdoppeln, und sie als zweibasische Säure betrachten, was ihrem Verhalten widerspricht, oder man müsste die Weinsäure als einbasische Säure betrachten, womit die Existenz zweibasicher Säuren überhaupt in Frage gestellt wäre.

Legt man Gerhardt's Theorie der Aminsäuren zu Grunde, so lassen sich drei verschiedene Classen von Aminsäuren aufstellen; die erste Classe enthält die durch Vertretung von 2 Aeq. Wasserstoff durch ein Radical einer zweibasischen Säure entstandenen Aminsäuren:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Ammoniumoxydhydrat}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}NH_2\,.\,C_{20}H_{14}O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Camphoraminsäure.}}$$

In die zweite Classe würde man die Aminsäuren rechnen, in welchen 3 Aeq. Wasserstoff des Ammoniums vertreten sind, entweder a) durch das Radical einer dreibasischen Säure, oder b) durch die Radicale einer zweibasischen Säure und einer einbasischen Säure, oder endlich c) durch das Radical einer zweibasischen Säure und ein Alkoholradical; z. B.:

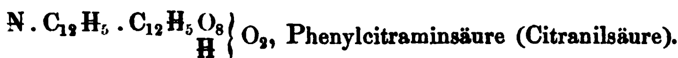
a) $\left.\begin{matrix}NH\,.\,C_{12}H_5O_8\\H\end{matrix}\right\}O_2$, Citraminsäure (unbekannt);

b) $\left.\begin{matrix}NH\,.\,C_{12}H_5S_2O_4\,.\,C_8H_4O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$, Sulfophenylsuccinaminsäure;

c) $\left.\begin{matrix}NH\,.\,C_{12}H_5\,.\,C_8H_4O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$, Phenylsuccinaminsäure (Succinanilsäure).

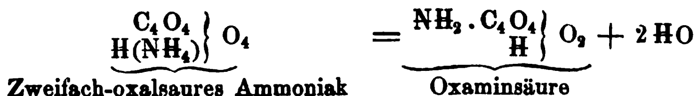
In die dritte Classe würde man endlich die Aminsäuren rechnen, welche sich von dem Ammoniumoxydhydrat durch Vertretung von 4 Aeq. Wasserstoff durch 4 Aeq. anderer Radicale ableiten, wovon wenigstens

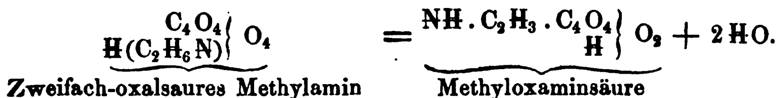
das eine ein Säureradical sein muss. Man kennt bis jetzt nur einzelne hierher gehörige Verbindungen, deren Zahl sich jedoch leicht vermehren lassen wird:



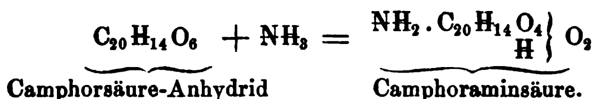
Die Aminsäuren entstehen auf mehrfache Weise:

1) Durch Erhitzen der sauren Ammoniaksalze mehrbasischer Säuren (oder auch der Salze mit organischen Basen, besonders Amidbasen), wobei 2 Aeq. Wasser entweichen. In einzelnen Fällen (z. B. bei der Comenaminsäure) genügt ein länger fortgesetztes Kochen mit Wasser. Als Beispiele führen wir an:



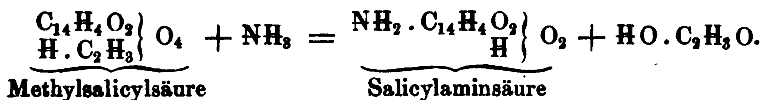


2) Beim Zusammenkommen von wasserfreien Säuren mit Ammoniakgas, oder organischen Basen:

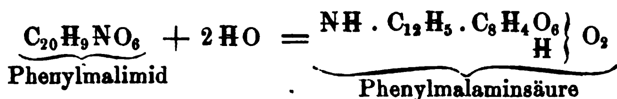


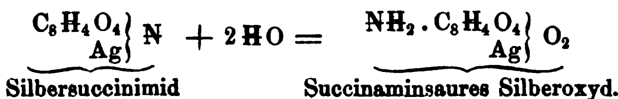
Am besten löst man die wasserfreie Säure in absolutem Alkohol auf und leitet trockenes Ammoniakgas ein. Die Aminsäure vereinigt sich hierbei mit einem weiteren Aequivalent Ammoniak zu einem Salz. Auf dieselbe Weise verhalten sich die wasserfreien unorganischen Säuren, z. B. Schwefelsäure und Kohlensäure, welche sulfaminsaures und carbaminsaures Ammoniak (sogenanntes wasserfreies schwefelsaures und kohlensaures Ammoniak) geben.

3) Durch Zersetzung der sauren Aetherarten (Aethersäuren) mit Ammoniak oder organischen Basen; z. B.:

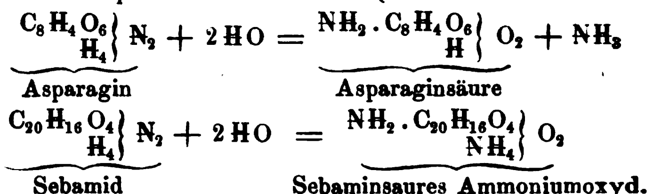


4) Beim Kochen der Imide mit verdünntem Ammoniak lösen sich dieselben gewöhnlich auf, indem sie durch Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in Aminsäuren übergehen. Dasselbe findet in einzelnen Fällen auch beim Behandeln der Metall- (Silber-) Verbindungen der Imide mit kochendem Wasser statt. Man hat z. B.:





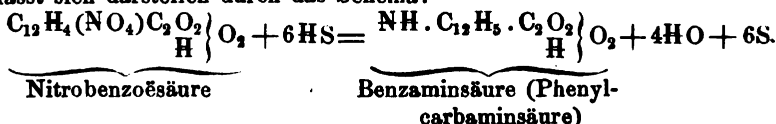
5) Einige Diamide verwandeln sich beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren (auch Alkalien) unter Verlust von Ammoniak und Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in Aminsäuren (oder deren Ammoniaksalz):



$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_4O_6\\H_4\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Asparagin}} + 2HO = \underbrace{\left.\begin{matrix}NH_2 . C_8H_4O_6\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Asparaginsäure}} + NH_3$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{20}H_{16}O_4\\H_4\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Sebamid}} + 2HO = \underbrace{\left.\begin{matrix}NH_2 . C_{20}H_{16}O_4\\NH_4\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Sebaminsaures Ammoniumoxyd.}}$$

6) Einige Aminsäuren entstehen durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Nitrosäuren; Nitrobenzoësäure giebt, mit Schwefelwasserstoff behandelt, die sogenannte Benzaminsäure, welche jedoch nicht mehr das Radical Benzoyl enthält, sondern wahrscheinlich am richtigsten als Phenylcarbaminsäure betrachtet wird. Die Entstehung dieser Säure lässt sich darstellen durch das Schema:



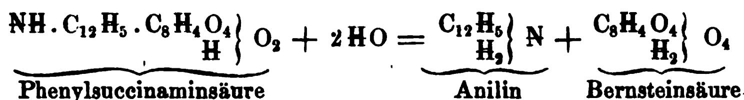
$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_4(NO_4)C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Nitrobenzoësäure}} + 6HS = \underbrace{\left.\begin{matrix}NH . C_{12}H_5 . C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Benzaminsäure (Phenylcarbaminsäure)}} + 4HO + 6S.$$

Bis jetzt kennt man nur wenige organische Basen, nämlich Anilin, Methylamin und Aethylamin, deren saure Salze sich unter Verlust von 2 Aeq. Wasser in Aminsäuren verwandeln lassen. Es ist aber nicht zu bezweifeln, dass bei weiteren Untersuchungen dasselbe Verhältniss bei den übrigen organischen Basen sich zeigen wird. Die Phenylaminsäuren nennt man gewöhnlich **Anilidsäuren**, es wird aber unthunlich sein, für alle organischen Basen dergleichen Trivialnamen einzuführen, und man wird, wie bei den Amiden, die in einer Aminsäure enthaltenen Radicale in dem Namen der Säure aufführen müssen.

Zu den Aminsäuren kann man auch einige stickstoffhaltige Säuren rechnen, welche theils in der Natur fertig gebildet vorkommen, theils durch Zersetzung anderer Verbindungen auf eigenthümliche Weise entstehen.

So kann man die Hippursäure, Cholsäure, Choleïnsäure u. a. als Aminsäuren betrachten, doch kennt man die genauere Constitution derselben noch sehr wenig. Die Oxalursäure, welche in Oxalsäure und Harnstoff zerfällt, lässt sich gleichfalls den Aminsäuren zuzählen. Nimmt man in dem Harnstoff das Radical $C_2H_2NO_2$ an, und schreibt die Formel desselben als Amidbase $= \left.\begin{matrix}C_2H_2NO_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$, so lässt sich die Constitution der Oxalursäure durch das Schema $= \left.\begin{matrix}NH . C_4O_4 . C_2H_2NO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ darstellen.

Die Aminsäuren sind entschiedene einbasische Säuren, welche die stärksten Basen sättigen. Sie sind grösstentheils fest, krystallinisch, nicht ohne Zersetzung flüchtig. Beim Erhitzen für sich verwandeln sich viele derselben unter Verlust von 2 Aeq. Wasser in Imide, andere hinterlassen wasserfreie Säure, während eine flüchtige Base entweicht. Fast alle werden beim Kochen mit starken Säuren und Alkalien in stickstofffreie Säure und Ammoniak oder organische Basen (Anilin, Aethylamin u. a.) zerlegt, wobei sie 2 Aeq. Wasser aufnehmen; bei anderen erfolgt die Zersetzung erst beim Erhitzen mit trockenem Kalihydrat:



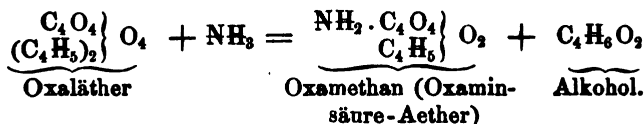
$$\underbrace{\left.\begin{matrix}NH.C_{12}H_5.C_8H_4O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Phenylsuccinaminsäure}} + 2HO = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4}_{\text{Bernsteinsäure}}$$

Mit salpetriger Säure zerfallen sie schon bei gewöhnlicher Temperatur in stickstofffreie Säuren unter Freiwerden von Stickstoffgas; z. B.:



$$\underbrace{C_8H_7NO_8}_{\text{Asparaginsäure}} + NO_3 = \underbrace{C_8H_6O_{10}}_{\text{Aepfelsäure}} + 2N + HO.$$

Die Aminsäuren geben wie alle entschiedenen Säuren neutrale Aetherarten, welche man gewöhnlich Amethane oder Urethane nennt. Das zuerst dargestellte Urethan ist der Aethyläther der Carbaminsäure, $C_6H_7NO_4 = \left.\begin{matrix}NH_2.C_2O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$. Diese Amethane entstehen bei der (unvollständigen) Einwirkung des Ammoniaks auf neutrale Aetherarten; z. B.:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4O_4\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4}_{\text{Oxaläther}} + NH_3 = \underbrace{\left.\begin{matrix}NH_2.C_4O_4\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Oxamethan (Oxaminsäure-Aether)}} + \underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}}$$

Einzelne dieser Urethane haben jedoch noch besondere Entstehungsweisen. Sie zerfallen beim Kochen mit Wasser, Säuren oder Alkalien gewöhnlich sogleich in stickstofffreie Säuren, Ammoniak und Alkohol. Ueberschüssiges Ammoniak verwandelt sie in das Diamid.

Wir geben in dem Folgenden eine Uebersicht der bis jetzt theils frei, theils nur in Verbindungen bekannten Aminsäuren, welche sich aus den stickstofffreien Säuren darstellen lassen. (Hippursäure, Cholsäure, Hyocholinsäure, Cholonsäure, Choleïnsäure, Oxalursäure und ähnliche haben wir hierbei nicht aufgenommen.)

Asparaginsäure . . . . . (Malaminsäure?)	$\left.\begin{matrix}NH_2.C_8H_4O_6\\H\end{matrix}\right\}O_2$.	Liebig.
Bichlorchinonaminsäure (Chloranilaminsäure)	$\left.\begin{matrix}NH_2.C_{12}Cl_2O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$.	Erdmann, Laurent.
Camphoraminsäure . . .	$\left.\begin{matrix}NH_2.C_{20}H_{14}O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$.	Laurent.
Carbaminsäure	$\left.\begin{matrix}NH_2.C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.	Dumas.
Citraconaminsäure . . .	$\left.\begin{matrix}NH_2.C_{10}H_4O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$.	Gottlieb.
Gallaminsäure (?) . . . (Tannigenamsäure)	$C_{14}H_7NO_8$.	Knop.
Komenaminsäure. . . .	$\left.\begin{matrix}NH_2.C_{12}H_2O_8\\H\end{matrix}\right\}O_2$.	How.
Lactaminsäure	$\left.\begin{matrix}NH_2.C_{12}H_{10}O_8\\H\end{matrix}\right\}O_2$.	Pelouze.
Nitrophenaminsäure (?)	$C_{12}H_6(NO_4)NO_2$.	Gerhardt u. Laurent.
Nitrosalicylaminsäure . (Nitrosalicylamid)	$\left.\begin{matrix}NH_2.C_{14}H_3(NO_4)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.	Cahours.
Oxaminsäure	$\left.\begin{matrix}NH_2.C_4O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$.	Balard.

Phtalaminsäure	$NH_2 . C_{16}H_4 \left.\begin{matrix}O_4\\H\end{matrix}\right\} O_2.$	Marignac.
Pikraminsäure (?) . . .	$C_{12}H_5(NO_4)_2NO_2.$	Girard.
Salicylaminsäure . . . . (Salicylamid)	$NH_2 . C_{14}H_4 \left.\begin{matrix}O_2\\H\end{matrix}\right\} O_2.$	Cahours.
Sebaminsäure	$NH_2 . C_{20}H_{16} \left.\begin{matrix}O_4\\H\end{matrix}\right\} O_2.$	Carlet.
Succinaminsäure	$NH_2 . C_8 H_4 \left.\begin{matrix}O_4\\H\end{matrix}\right\} O_2.$	Laurent u. Gerhardt.
Sulfaminsäure	$NH_2 . S_2 \left.\begin{matrix}O_4\\H\end{matrix}\right\} O_2.$	H. Rose.
Sulfocarbaminsäure . .	$NH_2 . C_2 \left.\begin{matrix}S_2\\H\end{matrix}\right\} S_2.$	Zeise, Debus.
Tartraminsäure	$NH_2 . C_8 H_4 \left.\begin{matrix}O_8\\H\end{matrix}\right\} O_2.$	Laurent.

2) Aminsäuren mit mehreren Radicalen:

Aethyloxaminsäure	$NH . C_4 H_5 . C_4 \left.\begin{matrix}O_4\\H\end{matrix}\right\} O_2.$	Wurtz.
Benzoylsalicylaminsäure . .	$NH . C_{14}H_5O_2 . C_{14}H_4 \left.\begin{matrix}O_2\\H\end{matrix}\right\} O_2.$	Gerhardt u. Chiozza.
Cumylsalicylaminsäure . . .	$NH . C_{20}H_{11}O_2 . C_{14}H_4 \left.\begin{matrix}O_2\\H\end{matrix}\right\} O_2.$	Gerhardt u. Chiozza.
Dinitrophenylcitraconaminsäure	$NH.C_{12}H_3(NO_4)_2.C_{10}H_4 \left.\begin{matrix}O_4\\H\end{matrix}\right\} O_2.$	Gottlieb.
Nitrazophenylcitraconaminsäure	$NH.C_{12}H_5N(NO_4).C_{10}H_4 \left.\begin{matrix}O_4\\H\end{matrix}\right\} O_2.$	Gottlieb.
Nitrazophenyloxaminsäure .	$NH . C_{12}H_5N(NO_4) . C_4 \left.\begin{matrix}O_4\\H\end{matrix}\right\} O_2.$	Gottlieb.
Nitrophenylpyrotartraminsäure . . . . (Pyrotartranilsäure)	$NH . C_{12}H_4(NO_4)C_{10}H_6 \left.\begin{matrix}O_4\\H\end{matrix}\right\} O_2.$	Arppe.
Phenylaconitaminsäure . . .	$N . C_{12}H_5 . C_{12}H_3 \left.\begin{matrix}O_6\\H\end{matrix}\right\} O_2.$	Pebal.
Phenylcamphoraminsäure . (Camphoranilsäure)	$NH . C_{12}H_5 . C_{20}H_{14} \left.\begin{matrix}O_4\\H\end{matrix}\right\} O_2.$	Laurent u. Gerhardt.
Phenylcarbaminsäure . . . . (Anthranilsäure, Benzaminsäure)	$NH . C_{12}H_5 . C_2 \left.\begin{matrix}O_2\\H\end{matrix}\right\} O_2.$	Zinin u. Fritzsche.
Phenylcitraconaminsäure. . (Citraconanilsäure)	$NH . C_{12}H_5 . C_{10}H_4 \left.\begin{matrix}O_4\\H\end{matrix}\right\} O_2.$	Gottlieb.
Phenylcitraminsäure . . . . (Citranilsäure)	$N . C_{12}H_5 . C_{12}H_5 \left.\begin{matrix}O_8\\H\end{matrix}\right\} O_2.$	Pebal.
Phenylcitrobiaminsäure (?) . (Citrobianilsäure)	$C_{36}H_{18}N_2O_{10}.$	Pebal.
Phenylitaconaminsäure . . . (Itaconanilsäure)	$NH . C_{12}H_5 . C_{10}H_4 \left.\begin{matrix}O_4\\H\end{matrix}\right\} O_2.$	Gottlieb.
Phenylmalaminsäure . . . . (Malanilsäure)	$NH . C_{12}H_5 . C_8 H_4 \left.\begin{matrix}O_6\\H\end{matrix}\right\} O_2.$	Arppe.

Phenyloxaminsäure ...... (Oxanilsäure)	$\left.\begin{matrix}NH \,.\, C_{12}H_5 \,.\, C_4\,O_4\\ H\end{matrix}\right\} O_2.$	Laurent u. Gerhardt.
Phenylphtalaminsäure .... (Phtalanilsäure)	$\left.\begin{matrix}NH \,.\, C_{12}H_5 \,.\, C_{16}H_4\,O_4\\ H\end{matrix}\right\} O_2.$	Laurent u. Gerhardt.
Phenylpyrotartraminsäure . (Pyrotartranilsäure)	$\left.\begin{matrix}NH \,.\, C_{12}H_5 \,.\, C_{10}H_6\,O_4\\ H\end{matrix}\right\} O_2.$	Arppe.
Phenylsuberaminsäure ... (Suberanilsäure)	$\left.\begin{matrix}NH \,.\, C_{12}H_5 \,.\, C_{16}H_{12}O_4\\ H\end{matrix}\right\} O_2.$	Laurent u. Gerhardt.
Phenylsuccinaminsäure ... (Succinanilsäure)	$\left.\begin{matrix}NH \,.\, C_{12}H_5 \,.\, C_8\,H_4\,O_4\\ H\end{matrix}\right\} O_2.$	Laurent u. Gerhardt.
Phenylsulfaminsäure .... (Sulfanilsäure)	$\left.\begin{matrix}NH \,.\, C_{12}H_5 \,.\, S_2\,O_4\\ H\end{matrix}\right\} O_2.$	Gerhardt.
Phenyltartraminsäure .... (Tartranilsäure)	$\left.\begin{matrix}NH \,.\, C_{12}H_5 \,.\, C_8H_4\,O_8\\ H\end{matrix}\right\} O_2.$	Arppe.
Sulfophenylsuccinaminsäure	$\left.\begin{matrix}NH \,.\, C_{12}H_5S_2O_4 \,.\, C_8\,H_4\,O_4\\ H\end{matrix}\right\} O_2.$	Gerhardt.

A. S.

Amisatin s. **Isatinamid** (erste Aufl. Bd. IV, S. 132).

Ammelen von Völckel s. **Alben**.

Ammelid [1]). Zersetzungsproduct des Melams, Melamins, Ammelids durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure (Liebig) oder Salpetersäure, wahrscheinlich auch der Alkalien. Nach Gerhardt ist hiermit der weisse, von Liebig und Wöhler bei der trockenen Destillation des Harnstoffs erhaltene Körper identisch, welcher von Liebig durch den Namen Melanurensäure von dem Ammelid unterschieden wird. Es entsteht ferner bei der Zersetzung des Mellonkaliums durch Kochen mit Kalilauge neben Cyamelursäure.

Formel: $C_{12}H_9N_9O_6$ (Liebig und Knapp), $C_6H_4N_4O_4$ (Gerhardt). Zusammensetzung nach beiden Formeln:

	Berechnet.		Berechnet.	Gefunden Liebig.	Gefunden Knapp.
C_{12}	28,23	C_6	28,12	27,2	27,5
H_9	3,53	H_4	3,13	3,6	3,6
N_9	49,41	N_4	43,75	—	—
O_6	18,83	O_4	25,00	—	—
	100,00		100,00		

Am sichersten würde eine genaue Bestimmung des Stickstoffgehaltes im Ammelid zwischen beiden Formeln entscheiden; Liebig und Knapp haben denselben nur nach der relativen (sogenannten qualitativen) Methode bestimmt, bei welcher die Entscheidung über geringe Differenzen unsicher ist.

Nach beiden Formeln erklären sich Bildung und Verwandlungen gleich gut, und man kann annehmen, dass der Körper $C_{12}H_9N_9O_6$ (Liebig's Ammelid) in den Körper $C_6H_4N_4O_4$ (Liebig's Melanuren-

[1]) Liebig, Annal. d. Pharm. Bd. X, S. 30; Bd. LVIII, S. 249 und Bd. XCV, S. 281. — Knapp, ebendas. Bd. XXI, S. 244. — Liebig u. Wöhler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIV, S. 371. — Gerhardt u. Laurent, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XIX, p. 94.

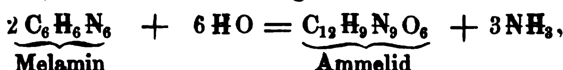
säure) durch Aufnahme von Wasser und unter Austreten von Ammoniak verwandelt wird:



$$C_{12}H_9N_9O_6 + 2HO = 2C_6H_4N_4O_4 + NH_3.$$

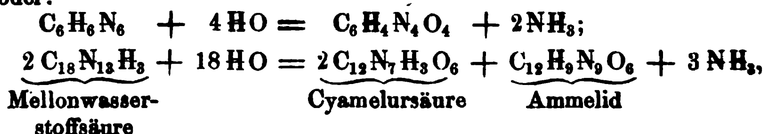
Liebig stellte das Ammelid durch Auflösen von Melam oder Ammelin in concentrirter Schwefelsäure und Fällen durch Zusatz von Weingeist oder kohlensaurem Kali dar. Der Niederschlag wird durch Waschen mit Wasser völlig von Säure befreit. Auch durch Erhitzen von salpetersaurem Ammelin, bis die anfangs weiche Masse festgeworden ist, erhält man denselben Körper. Knapp löste Melam in Salpetersäure von 1,5 specif. Gewicht unter schwachem Erwärmen; beim Abkühlen und Verdünnen mit kaltem Wasser schied sich ein weisser Niederschlag ab, während salpetersaures Ammelin gelöst blieb. Der Niederschlag wurde in Salpetersäure gelöst, mit Kali gefällt, und zuletzt durch verdünnte Schwefelsäure von dem Kali befreit, welches er hartnäckig zurückhält.

Folgende Gleichungen stellen die Bildung des Ammelids aus Melamin, oder Mellonverbindungen dar:



$$\underbrace{2C_6H_6N_6}_{\text{Melamin}} + 6HO = \underbrace{C_{12}H_9N_9O_6}_{\text{Ammelid}} + 3NH_3,$$

oder:



$$C_6H_6N_6 + 4HO = C_6H_4N_4O_4 + 2NH_3;$$

$$\underbrace{2C_{18}N_{13}H_3}_{\text{Mellonwasserstoffsäure}} + 18HO = \underbrace{2C_{12}N_7H_3O_6}_{\text{Cyamelursäure}} + \underbrace{C_{12}H_9N_9O_6}_{\text{Ammelid}} + 3NH_3,$$

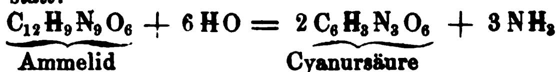
oder:



$$C_{18}N_{13}H_3 + 10HO = C_{12}N_7H_3O_6 + C_6H_4N_4O_4 + 2NH_3.$$

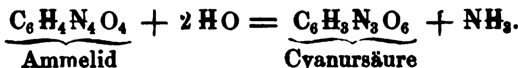
Aus dem Harnstoff erhält man einen dem Ammelid ähnlichen (oder selbst damit identischen) Körper, wenn man denselben in einer Schale oder Retorte über seinen Schmelzpunkt erhitzt, bis der Rückstand festgeworden ist, worauf man ihn in verdünntem Kali löst und durch Zusatz von Salpetersäure oder Salmiak fällt. Der hierdurch dargestellte Körper hat die Formel $C_6H_4N_4O_4$ (Liebig und Wöhler).

Das Ammelid ist ein weisses Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht löslich in Säuren und ätzenden Alkalien; Ammoniak löst in der Kälte nur wenig, mehr beim Erhitzen. Die Lösungen des Ammelids in Säuren werden durch Alkalien, die Lösungen in Alkalien durch Säuren oder Alkohol gefällt. Beim Erhitzen für sich entwickelt es Cyansäure, ein krystallinisches Sublimat, und hinterlässt einen gelben Rückstand, der beim stärkeren Glühen in Cyangas und Stickgas zerfällt. Mit Salpetersäure gekocht, verwandelt es sich allmälig in Cyanursäure und Ammoniak, dasselbe findet beim Kochen mit ätzenden Alkalien statt:



$$\underbrace{C_{12}H_9N_9O_6}_{\text{Ammelid}} + 6HO = \underbrace{2C_6H_3N_3O_6}_{\text{Cyanursäure}} + 3NH_3$$

oder:



$$\underbrace{C_6H_4N_4O_4}_{\text{Ammelid}} + 2HO = \underbrace{C_6H_3N_3O_6}_{\text{Cyanursäure}} + NH_3.$$

Beim Schmelzen mit Kalihydrat erhält man cyansaures Kali.

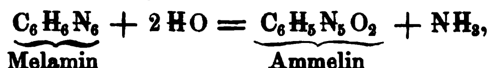
Verbindungen des Ammelids. Obgleich das Ammelid sich

in Säuren löst und beim Eindampfen der Lösung Krystalle liefert, welche die Säure in Verbindung mit Ammelid enthalten, so kennt man die Salze doch nicht genauer, da sie schon beim Abwaschen mit Wasser zerlegt werden. Es gelang nicht, das Ammelid mit Baryt, Bleioxyd oder Kupferoxyd zu vereinigen, wohl aber mit Silberoxyd.

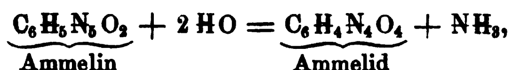
Ammelid-Silberoxyd, $C_{12}H_7N_9O_4 + 2AgO$ (Knapp), $C_6H_3N_4O_3 . AgO$ (Gerhardt). Eine Lösung von Ammelid in Salpetersäure, die mit Wasser verdünnt wurde, wird warm mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, und hierauf Ammoniak zugefügt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, wobei die Verbindung in weissen, käsigen Flocken niederfällt, die durch Wasser völlig sich auswaschen lassen. In Ammoniak, sowie auch in Salpetersäure, ist der Niederschlag leicht löslich, unlöslich in Wasser. Er schwärzt sich im feuchten Zustande ziemlich leicht im Licht. Er ist sehr hygroskopisch.

Salpetersaures Silberoxyd-Ammelid, $C_{12}H_9N_9O_6 . 2AgO . 2NO_5$ oder $C_6H_4N_4O_4 . AgO . NO_5$, wird durch Auflösen der vorhergehenden Verbindung in concentrirter Salpetersäure und Eindampfen in farblosen Krystallblättern und dünnen Tafeln erhalten. Durch Wasser werden sie undurchsichtig und allmälig unter Hinterlassung von Ammelid zersetzt. Dieselbe Verbindung erhält man in gelblichen Krystallen auf Zusatz von überschüssigem salpetersaurem Silberoxyd zu einer Lösung von Ammelid in verdünnter Salpetersäure.

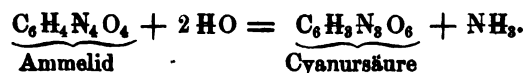
Wenn man erwägt, dass die analytischen Resultate nahezu gleich gut mit den beiden angeführten Formeln übereinstimmen, mit Ausnahme des Stickstoffgehalts, der jedoch als weniger sicher ermittelt angesehen werden darf, so möchte man der einfacheren Formel $C_6H_4N_4O_4$ den Vorzug geben, besonders da diese Formel ein mittleres Glied zwischen dem Melamin und der Cyanursäure repräsentirt, es ist nämlich:



$$\underbrace{C_6H_6N_6}_{\text{Melamin}} + 2HO = \underbrace{C_6H_5N_5O_2}_{\text{Ammelin}} + NH_3,$$



$$\underbrace{C_6H_5N_5O_2}_{\text{Ammelin}} + 2HO = \underbrace{C_6H_4N_4O_4}_{\text{Ammelid}} + NH_3,$$



$$\underbrace{C_6H_4N_4O_4}_{\text{Ammelid}} + 2HO = \underbrace{C_6H_3N_3O_6}_{\text{Cyanursäure}} + NH_3.$$

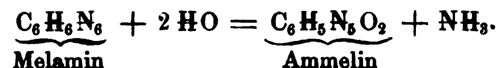
A. S.

Ammelin. [1]) Organische Base, entdeckt von Liebig (1834). Formel: $C_6N_5H_5O_2$.

Das Ammelin entsteht aus Melam (sowie aus Melamin) durch Einwirkung von Alkalien oder Säuren, es bildet sich auch beim Auflösen von Chlorcyanamid in Kalilauge. Nach Liebig wird die Bildung des Ammelins aus Melam durch folgende Gleichung dargestellt:



$$\underbrace{C_{12}H_9N_{11}}_{\text{Melam}} + 2HO = \underbrace{C_6H_6N_6}_{\text{Melamin}} + \underbrace{C_6H_5N_5O_2}_{\text{Ammelin,}}$$

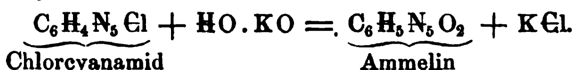


$$\underbrace{C_6H_6N_6}_{\text{Melamin}} + 2HO = \underbrace{C_6H_5N_5O_2}_{\text{Ammelin}} + NH_3.$$

---

[1]) Liebig, Annal. d. Pharm. Bd. X, S. 24. — Knapp, ebendas. Bd. XXI, S. 248. — Gerhardt und Laurent, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XIX, p. 92.

Nach Gerhardt sind Melam und Melamin isomer, so dass die Bildungsgleichung des Ammelins aus Melam gleich ist der aus Melamin. Aus Chlorcyanamid entsteht das Ammelin nach der Gleichung:



$$\underbrace{C_6H_4N_5Cl}_{\text{Chlorcyanamid}} + HO.KO = \underbrace{C_6H_5N_5O_2}_{\text{Ammelin}} + KCl.$$

Zur Darstellung des Ammelins löst man das rohe Melam (Rückstand bei dem Erhitzen von Schwefelcyanammonium) in kochender, mässig starker Kalilauge auf, dampft die Lösung etwas ein, und lässt das Melamin durch Erkalten auskrystallisiren. Die von den Krystallen getrennte Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Essigsäure einen voluminösen Niederschlag von Ammelin. Man wäscht denselben mit Wasser ab, und trägt ihn in verdünnte Salpetersäure, worin er sich leicht löst. Die Lösung wird durch Eindampfen concentrirt und scheidet hierauf beim Erkalten grosse Krystalle von salpetersaurem Ammelin ab; durch Auflösen derselben in mit Salpetersäure schwach angesäuertem Wasser und Fällen der Lösung mit Ammoniak oder kohlensauren Alkalien erhält man es rein. Auch durch Kochen des Melams mit Salzsäure und Fällen der Lösung mit Ammoniak erhält man es.

Das Ammelin ist ein blendend weisses Pulver (wenn es durch Ammoniak abgeschieden wurde, seideglänzend krystallinisch); beim Erhitzen liefert es ein krystallinisches Sublimat, Ammoniak und einen gelben Rückstand (sogenanntes Mellon), der bei stärkerem Glühen in Cyangas und Stickstoffgas zerfällt. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, wird aber von vielen Säuren und den Alkalien leicht gelöst; mit ersteren bildet es bestimmte krystallisirbare Salze, welche sauer reagiren und durch Wasser zum Theil schon zerlegt werden. Die basischen Eigenschaften desselben sind daher nur schwach ausgeprägt.

Beim Auflösen in concentrirter Schwefelsäure oder beim Erhitzen des salpetersauren Ammelins verwandelt es sich unter Bildung von Ammoniak in Ammelid (s. d.). Beim Schmelzen mit Kalihydrat erhält man cyansaures Kali. Von den Verbindungen des Ammelins kennt man nur:

Salpetersaures Ammelin, $C_6H_5N_5O_2 . HO . NO_5$, krystallisirt in langen farblosen oder schwach gelblichen quadratischen Säulen. Es wird durch Wasser theilweise zerlegt und muss daher beim Umkrystallisiren mit etwas Salpetersäure versetzt werden.

Salpetersaures Silberoxyd-Ammelin, $C_6H_5N_5O_2 . AgO . NO_5$. Die Lösung des vorhergehenden Salzes giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen krystallinischen Niederschlag, der beim Trocknen kein Wasser verliert. Er ist in kochendem Wasser löslich.

A. S.

Ammolin nennt Unverdorben[1]) einen basischen Körper, der, nach ihm, in geringer Menge im Dippel'schen Thieröl enthalten ist. Er scheidet es von den übrigen im Knochenöl enthaltenen Basen, indem er die saure Flüssigkeit, welche durch Schütteln des Oels mit Schwefelsäure erhalten ist, nachdem sie längere Zeit gekocht ward, nahezu neutralisirt und dann destillirt; das Ammolin findet sich nun im Rückstand; wird dieser darauf mit überschüssigem kohlensauren Alkali und

---

[1]) Pogg. Annal. Bd. XI, S. 74.

Wasser versetzt, so scheidet sich unreines Ammolin ab, welches für sich destillirt, und dann längere Zeit zur Entfernung aller flüchtigeren Bestandtheile mit Wasser gekocht werden soll. Das Ammolin bleibt nun als ein farbloses Oel zurück, schwerer als Wasser, es löst sich nur in 40 Thln. kochendem und in 200 Thln. kaltem Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether; es ist wenig flüchtig und verdampft mit Wasser gekocht nicht merkbar, es ist stark basisch, zersetzt in der Siedhitze die Ammoniaksalze; die Ammolinsalze sind aber nicht krystallisirbar. Durch Chlor soll es unter Bildung von Chlorammonium, Animin und Fuscin zersetzt werden. Es fehlen alle weiteren Untersuchungen der meisten dieser von Unverdorben aus dem Knochenöl abgeschiedenen basischen Körper (s. Thieröl). *Fe.*

Ammon, Ammone. Mit diesem Namen hat H. Rose die Verbindungen benannt, welche durch Vereinigung von trockenem Ammoniakgas mit wasserfreien Sauerstoffsäuren, Schwefelsäure, schwefliger Säure oder Kohlensäure entstehen, nämlich Sulfat-Ammon, Sulfit-Ammon und kohlensaures Ammon (s. Ammoniaksalze, wasserfreie). *(H. K.) Fe.*

Ammoniak, Ammoniakgas, flüchtiges Alkali, flüchtiges Laugensalz, alkalische Luft (*Ammoniaque*, *Gaz ammoniaque*, *Ammonia*), Amidwasserstoff (Kane) Formel $= NH_3$; es besteht aus 1 Vol. Stickstoff auf 3 Vol. Wasserstoff, welche sich zu 2 Vol. Ammoniakgas verdichtet haben. Ein coërcibles Gas von bekanntem stechenden Geruch, von dem man annehmen darf, dass es schon im Alterthum bekannt war, obschon deutliche Nachweise sich hierüber nicht finden. In den Werken des Basilius Valentinus, der im 15ten Jahrhundert lebte, findet sich die erste Andeutung über die Darstellung und Eigenschaften dieses Körpers. Dr. Black scheint es zuerst (1756) von dem kohlensauren Ammoniak unterschieden zu haben, und Priestley vervollständigte die Bekanntschaft mit diesem Körper, dessen Zusammensetzung Scheele und Bergmann, namentlich aber auf exacte Weise Berthollet (1785) erkannten.

Das Ammoniak kann sich unter den mannigfaltigsten Umständen durch Abscheidung wie durch Umsetzung anderer Verbindungen bilden; wenn es sich auch nicht durch Zusammenbringen der beiden isolirten Grundstoffe in dem Verhältniss, wie sie Ammoniak bilden, erzeugen lässt, so geschieht dies doch leicht, wenn der eine der beiden Körper oder beide sich im *status nascens* befinden, oder wenn ein dritter Körper zugegen ist, der die Bildung einer Ammoniakverbindung veranlasst. Wird ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff mit überschüssigem Wasserstoffgas verbrannt, so bildet sich, nach Theod. Saussure, salpetersaures Ammoniumoxyd. Befeuchtete Eisenfeile in gewöhnlicher Temperatur mit Stickgas oder atmosphärischer Luft in Berührung gelassen, liefern, nach Chevallier Ammoniak (nach Will bildet sich hier kein Ammoniak); dasselbe geschieht in höherer Temperatur beim Glühen verschiedener sauerstoffanziehender Leicht- und Schwermetalle mit den Hydraten des Kali, Natron, Kalk und Baryt (Faraday). Beim Freiwerden des Stickstoffs aus seinen verschiedenen Oxydationsstufen und Zusammentreffen desselben mit Wasserstoff wird ebenfalls Ammoniak gebildet; wenn z. B. Stickoxydgas und Wasser-

stoffgas in dem Volumverhältniss, das zur Ammoniak- und Wasserbildung nothwendig ist, über gelinde erwärmten Platinschwamm, oder erhitzten Bimsstein, oder erhitztes Eisenoxyd, oder auch über einige andere etwas minder wirksame Metalloxyde geleitet werden, so liefern sie Wasser und Ammoniak. Stickoxydulgas verhält sich im Beisein überschüssigen Wasserstoffs gegen erwärmten Platinschwamm ähnlich dem Stickoxydgas. Salpetersäuredampf mit Wasserstoff gemengt wird von erhitztem Platinschwamm ebenfalls in Ammoniak und Wasser umgewandelt. Auch wenn weder Stickstoff noch Wasserstoff frei sind, sondern beide im Entstehungszustande sich befinden, kann sich Ammoniak bilden. Die interessantesten Beispiele dieses Vorgangs sind, 1) dass feuchtes Stickoxydgas sowohl in Glühhitze als in gewöhnlicher Temperatur mit Eisenfeile in Berührung gebracht, Ammoniak liefert. 2) Dass die wasserzersetzenden Metalle (Eisen, Zink) mit Salpetersäure oder mit gewissen salpetersauren Salzen (aus welchen sie gleichzeitig das Metall fällen — Kupfer- oder Silbernitrate) in gewöhnlicher Temperatur unter Gegenwart von Wasser zusammengebracht, Ammoniak bilden. Sehr viele auch stickstofffreie organische Substanzen können sowohl bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit Luft und Wasser, z. B. durch Fäulniss, Ammoniak liefern. Dies geschieht sehr energisch, wenn sie unter Anwesenheit der Hydrate alkalischer Oxyde in der Luft erhitzt werden, und immer bilden sich ammoniakhaltige Producte durch Erhitzen von reducirend wirkenden organischen Stoffen mit den Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, wie z. B. Weingeistdampf mit Stickoxyd, oder Gummi mit Salpeter. Endlich liefert die grösste Zahl der stickstoffhaltigen, der organischen Natur entstammenden Körper durch Fäulniss sowie durch trockene Destillation Ammoniak oder ammoniakhaltige Producte, und letztere Vorgänge bilden die hauptsächlichste Quelle der Ammoniakbildung. Die Leichtigkeit, mit der sich das Ammoniak erzeugen kann, bedingt auch die Häufigkeit des Vorkommens desselben und seiner Verbindungen. Es findet sich in der atmosphärischen Luft als kohlensaures Ammoniak, im Gewitterregenwasser ist es auch als salpetersaures Ammoniak enthalten. Im Fluss- und Meerwasser werden Ammoniaksalze gefunden, viele Thone und in der Regel die Dammerde lassen Ammoniakgehalt erkennen, mehrere Eisenerze zeigen Spuren von Ammoniak; Salmiak und Ammoniakalaun sind Mineralien, von welchen sich namentlich ersteres vielfach in vulcanischen Gegenden findet. Thierische Flüssigkeiten und Excremente enthalten Ammoniakverbindungen, und einige Pflanzensäfte sind ziemlich reich an Ammoniaksalzen.

Die **Darstellung** des Ammoniak(gases) geschieht durch Mengen und nicht zu starkes Erhitzen von feingepulvertem Salmiak mit der doppelten Gewichtsmenge gebrannten, ebenfalls gepulverten Kalkes in einer Retorte oder einem Kolben mit tubulirter Vorlage, in welcher sich mitgerissene feste Theile ansammeln und Wasserdämpfe verdichten können, und Hindurchleiten des Gasstromes durch eine mit Kalihydratstücken oder gebranntem Kalk gefüllte Röhre (Chlorcalcium absorbirt das Ammoniakgas selbst) und Auffangen über Quecksilber (vergl. flüssiges oder wässeriges Ammoniak). Sobald das Gas von wenigem Wasser vollständig absorbirt wird, ist es frei von beigemengter atmosphärischer Luft.

Um das Gas weniger feucht als nach der angegebenen Methode

zu erhalten, sättigt Vogel concentrirtes wässeriges Ammoniak mit festem Chlorcalcium, und erwärmt gelinde; das hierbei sich entwickelnde Gas wird durch Kalihydrat leicht wasserfrei erhalten.

Das Ammoniakgas ist ein farbloses Gas von durchdringendem Geruch und laugenartigem Geschmack. Specif. Gewicht ist nach Humphry Davy = 0,5901, nach Thomson = 0,5931, nach Biot und Arago = 0,5967. 1 Liter des Gases bei 0° C. und 0,76^m Barometerstand wiegt nach Biot und Arago 0,7752 Grm. Die specifische Wärme desselben, die des Wassers = 1, ist nach Regnault = 0,5080. Sein Lichtbrechungsvermögen, das der Luft = 1 gesetzt, ist = 1,309 (Dulong).

Das Gas kann nicht eingeathmet werden, Thiere sterben darin, es soll auch ganz trockenes Curcumapapier vorübergehend bräunen (?), es lässt sich in einem dünnen Strom in atmosphärische Luft tretend entzünden, und brennt mit blassem Lichte.

Das Ammoniakgas ist coërcibel, sowohl durch Druck als starke Abkühlung lässt es sich in eine tropfbare Flüssigkeit verwandeln und bei sehr niederer Temperatur wird es sogar zur starren Masse.

Faraday erzeugte flüssiges Ammoniak durch Zersetzung von Chlorsilber-Ammoniak, welches er in den längeren Schenkel einer sehr starken, zu einem spitzen Winkel gebogenen Glasröhre brachte. Nach dem Zuschmelzen des kürzeren Schenkels wurde dieser kühl gehalten, während der längere, worin sich das Silberchlorid-Ammoniak befand, gelinde erwärmt wurde. Bei 38° C. schmilzt die Verbindung, bei etwas höherer Temperatur giebt sie alles Ammoniak als Gas ab, und dieses verdichtet sich durch den eigenen Druck in dem kalt gehaltenen kürzeren Schenkel. Ist der Apparat gleichförmig erkaltet, so geht das Ammoniak aus dem kürzeren Schenkel unter Aufwallen in Gasgestalt in den längeren zurück, indem es hier von dem Chlorsilber wieder absorbirt wird. Auch durch blosses Erkälten von trockenem Ammoniakgas mittelst einer Kältemischung von Chlorcalcium und Eis bis auf — 40° C. verdichteten Guyton Morveau, und später Bunsen bei einer Temperatur von — 52° C. das Ammoniakgas.

Das flüssige Ammoniak ist ein farbloses dünnflüssiges Liquidum, es bricht das Licht stärker als Wasser, es hat ein specif. Gewicht von 0,76; seine Spannkraft ist bei — 17,78° C. = 2,48 Atmosphäre; bei 0° C. = 4,44 Atmosphäre; bei + 10,80° C. = 6,0 Atmosphäre; bei + 19,44° C. = 7,60 Atmosphäre; bei 28,31° = 10,0 Atmosphäre.

Der Siedepunkt des flüssigen Ammoniaks liegt, nach Bunsen, bei einem Druck von 0,7493^m Quecksilbersäule bei — 33,7° C.

Faraday setzte das trockene Gas eingeschlossen in ein Glasrohr einem durch eine Druckpumpe hervorgebrachten Druck von etwa 20 Atmosphären und gleichzeitig einer Abkühlung bis auf — 75° C., die durch ein Gemisch von fester Kohlensäure und Aether, unter der Luftpumpe hervorgebracht worden, aus, und erhielt das Ammoniak im starren Zustande. Das feste Ammoniak stellt einen weissen durchscheinenden krystallinischen Körper dar, der bei — 75° C. schmilzt und ein höheres specifisches Gewicht hat als das flüssige Ammoniak.

Ammoniakgas durch eine glühende, Eisen- oder Kupferdraht enthaltende Porcellanröhre geleitet, wird in seine Bestandtheile zerlegt (Gold, Silber, Platin wirken ähnlich, doch minder kräftig) unter Bildung spröden Stickstoffkupfers oder Stickstoffeisens (s. Art. Eisen und

Kupfer). Wird Kalium und Natrium in trockenem Ammoniakgas erhitzt, so bildet sich unter Abscheidung von Wasserstoffgas ein Körper, der die genannten Metalle in Verbindung mit Stickstoff und Wasserstoff enthält, das sogenannte Kaliumamid (s. Amide). Ammoniakgas mit Sauerstoffgas mindestens im Verhältniss von 2 : 1 Vol. gemengt, lässt sich durch den elektrischen Funken verpuffen, die Producte sind Wasser, und bei hinlänglichem Sauerstoff Salpetersäure, die sich mit unzersetztem Ammoniak verbindet, oder bei Ammoniaküberschuss Wasser, freies Wasserstoffgas, und immer Stickgas. Wässeriges Ammoniak mit feinvertheiltem Kupfer oder Platin und Sauerstoff, oder atmosphärischer Luft zusammengebracht, wird bald in salpetrigsaures Ammoniak umgewandelt; beide Bestandtheile des Ammoniaks unterliegen demnach der Oxydation. Einige Sauerstoffverbindungen von Chlor und von Stickstoff zersetzen, mit Ammoniak zusammengebracht, dasselbe, oft schon in gewöhnlicher Temperatur (Untersalpetersäure und Ammoniak, und unterchlorigsaures Gas und Ammoniakgas), namentlich in Gegenwart von Feuchtigkeit (wässeriges Ammoniak und wässerige unterchlorige Säure, unter Abkühlung allmälig gemischt, liefern Stickgas und Chlorstickstoff) und namentlich durch den elektrischen Funken (Stickoxydul und Stickoxydgas zersetzen sich mit Ammoniakgas beim Durchschlagen des elektrischen Funkens in Wasser und Stickgas, wenn die Gase im entsprechenden Verhältniss gemischt worden). Viele Metalloxyde werden durch Ammoniakgas, zuweilen schon unter der Glühhitze, reducirt, und zwar oft unter Bildung von Stickstoffmetallen. Chlor wirkt zerlegend auf Ammoniak und Ammoniaksalze unter Bildung von Salmiak und freiem Stickstoff, wenn man das Ammoniakgas in Chlorgas verbrennen lässt, oder unter gleichzeitiger Bildung von Chlorstickstoff, wenn das Chlor in wässeriges Ammoniak oder eine Salzlösung geleitet wird. Jod wirkt unter Gegenwart von Wasser ähnlich auf das Ammoniak, indem es Jodammonium und den sogenannten Jodstickstoff oder Jodimid bildet. Brom liefert unter ähnlichen Umständen Bromammonium und Stickstoff. Ammoniakgas mit Phosphordämpfen durch eine glühende Röhre geleitet, liefert Phosphorwasserstoff und Stickgas. Wird Ammoniakgas über glühende Kohle geleitet, so bildet sich Cyanammonium und Stickgas (s. Cyan, Bildung).

Das Ammoniakgas löst sich leicht in Wasser und Weingeist (s. Ammoniakflüssigkeit, wässerige und weingeistige). Es verbindet sich mit den Wasserstoffverbindungen der Halogene, mit Schwefelwasserstoff u. s. w. leicht direct bei Gegenwart wie bei Abschluss von Wasser zu Ammoniumverbindungen, und bildet auch mit Sauerstoffsäuren, aber nur bei Gegenwart von Wasser, die eigentlichen Ammoniumoxydsalze (s. Ammonium und Ammoniumoxyd). Mit wasserfreien unorganischen Säuren zusammengebracht, bildet trockenes Ammoniakgas die sogenannten wasserfreien Ammoniaksalze oder Ammonsalze von Rose (s. d. Art. S. 752). Mit wasserfreien organischen Säuren in Berührung, bildet es die Amide; dieselben Körper und die sogenannten Aminsäuren entstehen auch durch Einwirkung von Ammoniak auf die zusammengesetzten Aetherarten.

Gewisse Metalloxyde werden durch Ammoniak bei Gegenwart von Wasser aufgelöst, so die beiden Oxydationsstufen des Kupfers, das Silberoxyd, Nickel-, Kobalt-, Eisen- und Zinnoxydul, das Blei-, Zinn-, Kadmium-, Zink-, Tellur- und Chromoxyd. Einige dieser und noch

einige andere schwermetallische Oxyde gehen mit Ammoniak entweder direct oder durch wechselseitige Zerlegung Verbindungen ein, von welchen die Mehrzahl unlöslich, einige aber löslich sind; sie verlieren das Ammoniakgas zum Theil schon durch Verdampfung bei gewöhnlicher Temperatur, oder bei 100° C., einige derselben zersetzen sich beim stärkeren Erhitzen unter heftiger Explosion.

Es giebt solche ammoniakbasische Oxyde, worin auf 1 Aeq. Metalloxyd 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 Aeq. Ammoniak enthalten sind. In vielen dieser Verbindungen ist das Ammoniak aber nicht mehr als solches enthalten, sondern es ist in eine viel innigere Verbindung getreten, und es haben sich hier Körper gebildet, die man jetzt meistens als die Constitution des Ammoniaks oder Ammoniumoxyds besitzend ansieht, in welcher dann aber Metall an die Stelle von Wasserstoff getreten ist.

Viele Sauerstoffsalze absorbiren leicht das Ammoniakgas, und manche in Wasser für sich nicht lösliche Verbindungen lösen sich darin bei Gegenwart von Ammoniak. Oefters scheint sich das Ammoniak hierbei ziemlich indifferent zu verhalten, indem es leicht wieder verdampft und die Salze unverändert zurücklässt. Zuweilen bilden sich hierbei auch eigenthümliche Ammoniumverbindungen, welche das Ammoniak in innigerer Verbindung enthalten.

Auch viele Chlor-, Jod-, Brom- und Cyanmetalle verbinden sich leicht mit Ammoniak, so absorbiren Chlorcalcium, Chlorsilber u. a. leicht und in grosser Menge Ammoniakgas; Chlorsilber, Bromsilber u. a. lösen sich in wässerigem Ammoniak; das Ammoniak lässt sich aus dieser Verbindung oft leicht austreiben, so beim Erhitzen des Chlorsilber-Ammoniaks, beim Auflösen von Chlorcalcium-Ammoniak in Wasser; in anderen Fällen entstehen auch wieder innigere Verbingen ähnlich wie aus den Oxyden oder Oxydsalzen, so aus Platin, Palladium u. a. m. (s. die Verbindungen bei den betreffenden Metallen).

Auch die Verbindungen der organischen Radicale werden häufig durch Ammoniak in der Weise zersetzt, dass das organische Radical an die Stelle von Wasserstoff in Ammoniak tritt (vergl. Aethylamin u. s. w.). *By.*

Ammoniakalaun ist das krystallisirte schwefelsaure Thonerde-Ammoniak (s. Alaun).

Ammoniakbasen s. Basen, organische.

Ammoniak, Bestimmung und Trennung s. S. 735.

Ammoniake, zusammengesetzte. In den letzten Jahren ist die Wissenschaft mit einer grossen Reihe, theilweise sehr complicirter Verbindungen bereichert worden, welche neben Stickstoff Kohlenstoffverbindungen und öfters auch Metalle, z. B. Platin, Palladium etc. enthalten und dem Ammoniak entsprechen. Die Beziehungen dieser häufig zusammengesetzte Ammoniake genannten Körper zu ihren Prototypen sind in dem Artikel Basen, organische erörtert. Dort sind auch die Verbindungen angeführt, welche, dem Ammoniak correspondirend, an der Stelle des Stickstoffs, Antimon, Arsen oder Phosphor enthalten. *H.*

Ammoniakflüssigkeit, wässerige. Aetzammoniakflüssigkeit, Salmiakgeist, *Spiritus salis ammoniaci causticus*,

Liquor ammonii caustici; die Auflösung von gasförmigem Ammoniak in Wasser.

Sowohl Eis als Wasser verschlucken mit Heftigkeit das Ammoniakgas unter Temperaturerhöhung. Davy fand, dass 1 Maass Wasser bei + 10° C. und 29,8 engl. Zoll Barometerstand 670 Maasse Ammoniakgas, was beinahe die Hälfte des Gewichts vom Wasser beträgt, zu verschlucken vermag, und dass das specif. Gewicht dieser Flüssigkeit = 0,875 ist. Bei noch niedrigerer Temperatur soll, nach Dalton, noch mehr Gas aufgenommen und eine Flüssigkeit von 0,85 specif. Gewicht erzeugt werden. Nach Osann absorbiren 100 Thle. Wasser bei 24° C. 8,41, bei 55° C. 5,96 Gewichtstheile Ammoniakgas (vielleicht sind die Zahlen etwas zu gering, vergl. unten die Tabelle von Dalton), woraus hervorgeht, dass das Sättigungsvermögen des Wassers für dieses Gas sich mit steigender Temperatur verringert.

Sämmtliche Vorschriften zur Darstellung des Salmiakgeistes stimmen (wenn man von dem sehr wenig zur Anwendung gelangenden schwefelsauren Ammoniak absieht) darin überein, dass aus Salmiak und gebranntem Kalk das Ammoniakgas entwickelt und in vorgeschlagenem Wasser aufgefangen werden solle. Sehr abweichend dagegen sind die Angaben über das zweckmässigste Verhältniss des Kalkes zum Salmiak, und in Betreff der Frage, ob zu dem Gemenge beider Wasser, und wieviel zugesetzt werden soll, und über das Verhältniss der vorzuschlagenden Wassermenge zur Menge des Salmiaks und Wassers im Entwickelungsgefäss.

Der Vorgang bei Austreibung des Ammoniaks aus Salmiak vermittelst Kalks ist:



$$NH_4Cl + CaO = CaCl + NH_3 + HO.$$

Es bedarf also gleicher Aequivalente der beiden Körper oder auf 53,5 Salmiak 28 Kalk oder auf 100 des ersteren 52,3 des letzteren. Dies Verhältniss von Kalk zum Salmiak hat sich in der Praxis als bei Weitem zu gering gezeigt, weil der gewöhnlich vorkommende gebrannte Kalk niemals reines CaO ist, und weil es unthunlich ist, die in Wechselwirkung tretenden Körper in ganz vollständige Berührung zu bringen, von welcher die vollständige Zersetzung abhängig ist, und weil sich, nach Mohr, zuerst basisches Chlorcalcium bildet, eine Verbindung von Chlorcalcium mit Calciumoxyd, die erst bei höherer Temperatur durch Salmiak zerlegt wird. Es ist daher ein Ueberschuss von Kalk anzuwenden nöthig. Das Maass des Ueberschusses über die von dem stöchiometrischen Verhältniss vorgeschriebene Menge ist nicht nach allen Autoren das gleiche; es schwanken die Vorschriften von 75 — 100 — 125 — 150 — 200 Kalk auf 100 Salmiak. Alle Versuche, das für die Praxis passendste Verhältniss der beiden Substanzen genau zu ermitteln, lassen etwas zu wünschen übrig, da in denselben nicht genug Rücksicht genommen ist auf die Reinheit des Kalkes und die Vertheilung der beiden Körper, sei es durch Pulvern oder Wasserzusatz. Am gerathensten möchte sein, die Kalkmenge nicht geringer als zu $^5/_4$ vom Gewicht des Salmiaks zu nehmen.

Die Frage, ob zu dem Gemenge von Salmiak und Kalk soll Wasser zugesetzt oder dasselbe trocken gemengt und erwärmt werden, ist jetzt allgemein zu Gunsten der Ansicht entschieden, dass Wasserzusatz vorzuziehen ist. Dies darum, weil zur Zerlegung auf trockenem Wege eine die Verdampfungstemperatur des Salmiaks erreichende Hitze noth-

wendig ist, die von vornherein die Anwendung von Glasgefässen als unzweckmässig erscheinen lässt, und weil Salmiakdämpfe unzerlegt an den, wenn auch in ziemlichem Ueberschuss vorhandenen Kalktheilchen vorbeigehen können, und weil die häufig dem Salmiak anhängenden brenzlichen Stoffe leicht mit übergetrieben werden.

Die Wassermenge, welche zu dem Gemenge gegeben werden soll, ist in den meisten Vorschriften nur sehr mangelhaft angegeben. Die geringste Menge zum Zweck des Zerfallens der Kalkstücke zugesetzt, ist 1 Aeq. Wasser auf 1 Aeq. Kalkerde 9 : 28 oder ein starkes Drittheil. Dass durch diesen Wasserzusatz die feinere Vertheilung und die daraus erfolgende Möglichkeit gleichmässiger Mischung ohne mühevolles Zerstossen des Kalkes bewerkstelligt wird, ist ein immerhin beachtenswerther Vortheil. Bezogen auf die Salmiakmenge, findet sich häufig das Verhältniss von 3 Thln. Wasser zu 1 Thl., oder 10 Thln. Wasser zu 3 Thln. Salmiak, wie z. B. letzteres in der preussischen Pharmakopöe, 6te Auflage, vorgeschrieben. Der nächste Zweck eines solchen Wasserzusatzes kann nur sein, den Salmiak in Lösung und dadurch in innige Berührung mit dem Kalk zu bringen. Der Salmiak löst sich, nach Karsten, bei 18,75° C. in 2,7 Thln. Wasser, bei 100° C. in ungefähr gleichen Theilen. Mit Rücksicht auf die während der Destillation des Ammoniaks eintretende höhere Temperatur und den Umstand, dass nicht nothwendig aller Salmiak zu gleicher Zeit gelöst sein müsse, sondern dass der Rest nach der Zerlegung eines Theils desselben in der Chlorcalciumauflösung sich lösen könne, möchte, wenn man die Löslichkeit des Salmiaks als Fingerzeig für die zuzusetzende Wassermenge nehmen will, 2 Thle. Wasser auf 1 Thl. Kalk (der vorher gelöscht und in CaO . HO umgewandelt worden) vollkommen genug sein. Es muss aber getrachtet werden, die Wassermenge so viel als möglich zu verringern, und in dieser Beziehung ist es von Werth, zu wissen, dass eine dem Salmiak gleiche Wassermenge sich in mehrfach wiederholten Versuchen zur Durchfeuchtung und Mischung der Masse und vollkommener Zersetzung des Salmiaks als ausreichend gezeigt hat, d. h. wenn der Kalk vorher gelöscht worden und als CaO . HO in der Masse sich befindet. Warum ein grösserer als der durchaus nothwendige Wasserzusatz zu vermeiden, hat verschiedene Gründe. Mohr fand nämlich, dass bei 10 Thln. Wasser auf 3 Thle. Kalk und 3 Thle. Salmiak und allmäliges Erwärmen bis zum Kochen des Gemisches, eine dem angewandten Salmiak noch lange nicht entsprechende Menge von Ammoniak überging, und dass das Kochen mit starkem Schäumen und Uebersteigen geschah, so dass die Operation unterbrochen werden musste. Der Retortenrückstand bestand aus einem Krystallnadelbrei, hauptsächlich aus dem Salze bestehend, für das H. Rose die Zusammensetzung 3 CaO . CaCl + 16 HO fand, das also ein sehr wasserreiches basisches Chlorcalcium ist. Nebst diesem Salz fand sich in dem Rückstand eine grosse Menge unzersetzten Salmiaks. Mohr schreibt der Bildung dieses Salzes es zu, dass bei der Kochtemperatur der Flüssigkeit ein grosser Theil des Kalkes seiner salmiakzersetzenden Wirkung entzogen, und derselben erst dann wieder zurückgegeben werde, wenn ein Theil des Wassers, das zur Constitution dieses Salzes gehöre, durch Kochen entfernt worden sei. Deshalb sei die Wassermenge von Anfang an gering zu nehmen. Wenn aber auch nur die eine der Beobachtungen, dass die Flüssigkeit beim Kochen leicht übersteigt,

richtig ist, so ist dies für den Praktiker genügender Grund, die Wassermenge möglichst gering zu nehmen. Ueber das Hinderniss, welches das genannte Salz dem vollständigen Austreiben des Ammoniaks entgegenstellen soll, sind noch Zweifel erlaubt, weil es sich fragt, ob das Salz sich überhaupt bei der Kochtemperatur bilden kann, und in Mohr's Versuch nicht erst in Folge der Erkaltung der Masse gebildet worden sei. Es wird aber weiter auch die Arbeit des Auffangens des Ammoniaks sehr erschwert, wenn dasselbe in Gesellschaft allzu reichlicher Wasserdämpfe übergeht. Während nämlich das trockene Ammoniakgas vom Wasser ohne sehr heftige Erwärmung verschluckt wird, bewirken die mitkommenden Wasserdämpfe eine bedeutende Temperaturerhöhung dieser Flüssigkeit, und ihre Verdichtung macht mühevollere Abkühlungsarbeiten nothwendig.

Was die Menge des vorzuschlagenden Wassers angeht, so richtet sich diese (wenn man möglichst concentrirten Salmiakgeist erhalten will) natürlich zunächst nach der Absorptionsfähigkeit des Wassers für das Ammoniak, dann aber auch nach der Menge der aus dem Entwickelungsgefäss mitkommenden Wasserdämpfe. Die Absorptionsfähigkeit des Wassers erhöht sich mit dem Niedrigerwerden der Temperatur; die höchstmöglich gesättigte Flüssigkeit enthält, nach Dalton, 35,3 Proc. Ammoniak, eine Anreicherung, die sich ohne besondere Vorsicht nicht wird erreichen lassen. Im Minimum ist demnach die zweifache Wassermenge von dem Gewichte des entwickelten Ammoniaks, also auf 53,5 Proc. Salmiak $2 \times 17 = 34$ Thle. oder in runder Zahl $^2/_3$ Wasser auf 1 Thl. Salmiak nothwendig, wenn im Entwickelungsgefäss das Gemenge trocken ist.

Es ist indess selten Aufgabe, einen möglichst concentrirten Salmiakgeist darzustellen, weshalb, um Verluste zu vermeiden, die Menge des vorgeschlagenen Wassers gewöhnlich beträchtlich vergrössert wird. Die preussische Pharmakopöe will, dass auf 3 Pfd. Salmiak 6 bis 7 Pfd. Wasser vorgelegt und das Product verdünnt werde bis zur Concentration des officinellen Aetzammoniaks (0,96 specif. Gewicht).

Das Gesagte enthält alle auf die Mengeverhältnisse der drei Substanzen bezüglichen Betrachtungen, aus welchen leicht eine passende Vorschrift zur Darstellung des wässerigen Ammoniaks abgeleitet werden kann.

Diejenige, welche Mohr in seinem Commentar zur preussischen Pharmakopöe auf Grundlage controlirender Versuche über andere, namentlich die officinellen Vorschriften mittheilt, ist folgende:

Man nehme gebrannten Kalk und Salmiak, von jedem 3 Pfd., bringe sie in ein gusseisernes Destillationsgefäss, lege eine Waschflasche von 2 Pfd. Inhalt vor, worin $^1/_2$ Pfd. Wasser sich befindet, verbinde dieselbe durch ein weiteres Gasleitungsrohr, welches bis nahe auf den Boden des Absorptionsgefässes geht [1]), mit der 10 Pfd. Wasser fassenden, aber nur 6 Pfd. destillirten Wassers enthaltenden Vorlage, und setze, nachdem alle Fugen sorgfältig verschlossen, durch das auf dem Entwickelungsgefäss angebrachte Sicherheitsrohr 3 Pfd. Wasser zu dem Gemenge von Kalk und Salmiak. Das Gas beginnt durch die entstehende Erhitzung sich zu entwickeln, und es wird nach dem Aufhören der freiwilligen Ent-

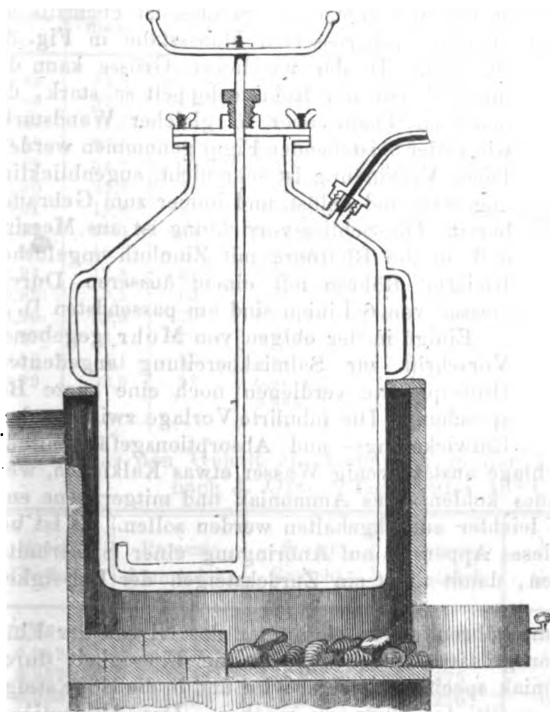
[1]) Dass das Gasrohr so weit in die Flüssigkeit reicht, ist nöthig, weil die sich bildende Ammoniakflüssigkeit leichter als Wasser ist, und daher auf der Oberfläche sich sammelt.

wickelung erst mit dem Heizen begonnen und so lange fortgefahren, bis nur noch Wasserdämpfe ausgetrieben werden [1]).

Die obigen Betrachtungen weisen von selbst darauf hin, dass Glasgefässe zur Entwickelung des Ammoniaks nur für Darstellungen in ganz kleinem Maassstabe sich gut eignen, dass dagegen für chemische und pharmaceutische Laboratorien, namentlich aber wenn es sich um fabrikmässige Erzeugung des Ammoniaks handelt, gusseiserne Gefässe am passendsten sein werden. Mohr beschreibt einen gusseisernen Apparat, der wirklich vollkommen zweckentsprechend ist, wie folgt:

Die senkrechte Höhe des auf Verarbeitung von 6 Pfd. Salmiak oder Darstellung von 18 Pfd. officinellem Salmiakgeist berechneten, in einen Windofen passenden gusseisernen Gefässes betrage 18 Zoll, der horizontale Durchmesser 11 Zoll, die Weite der Oeffnung 4 bis 5 Zoll. Eine engere Einfüllöffnung wird leichter schliessend gemacht werden können, so weit soll sie aber immer bleiben, dass man behufs des Entleerens und Ausräumens mit dem Arm hineinfahren kann. Die Oeffnung hat einen hervorragenden Rand oder Flantsche zur besseren Befestigung des Deckels, die Wände zwischen Hals und dem cylindrischen Bauch des Gefässes bilden einen Conus, damit die Stücke beim Entleeren leichter herausfallen, auf diesem conischen Theil ist ein Tubulus, worin die Gasleitungsröhre mit einem Kork, oder eine Bleiröhre mit einer Uebergriffschraube befestigt werden kann. Die Flantsche wird mit zähem Leinölkitt bestrichen und durch die Schrauben luftdicht befestigt. Es sind zwei starke Handhaben eingegossen, die senkrecht stehen, was beim Umstülpen von

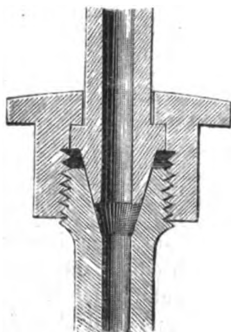
Fig. 37.



[1]) Nach Mohr's eigenen Versuchen erscheint es zweckmässig die Menge des Kalkes um ein Viertel zu erhöhen, und denselben zuerst für sich zu löschen, weil sonst leicht eine so stürmische Gasentwickelung stattfindet, dass die Flüssigkeit übergeschleudert wird. (Commentar zur preuss. Pharmak. 2te Aufl. Bd. II, S. 78 u. S. 82.)

Nutzen ist. Weil es einen grossen Vortheil gewährt, wenn man während der Operation den Inhalt umrühren kann, ist es zu rathen, dass man in Mitte des Deckels eine Stopfbüchse anbringen lasse, welche durch mit Talg getränkte Hanfzöpfe gedichtet ist. Eine durchbohrte Schraube lässt die Rührstange hindurch und erlaubt ihr bei vollkommen luftdichtem Schluss eine drehende Bewegung, sie sitzt anfangs noch nicht auf dem Gefässboden, sondern wird im Verhältniss, als die Substanzen flüssig werden, drehend eingeschoben. Durch nur kleine drehende Bewegungen wird der Gang der Operation sehr beschleunigt, was man an dem nach jeder Bewegung eintretenden Stärkerwerden des Gasstromes bemerkt. Rühren und Heizen wird fortgesetzt, bis man mittelst der Rührstange fühlt, dass die Substanzen am Boden des Gefässes trocken werden. Die Befestigung der bleiernen Gasleitungsröhre durch eine Uebergriffschraube mit conischem Schluss ist ebenfalls an der Fig. 37 angebracht und im vergrösserten Maassstabe in Fig. 38 zu sehen. In der wirklichen Grösse kann die innere Weite der Röhren doppelt so stark, die massiven Theile aber in gleicher Wandstärke wie in der beistehenden Figur genommen werden. Diese Verbindung ist sehr dicht, augenblicklich angesetzt und gelöst, und immer zum Gebrauch bereit. Die Schliessvorrichtung ist aus Messing und an die Bleiröhre mit Zinnloth angelöthet. Bleierne Röhren mit einem äusseren Durchmesser von 6 Linien sind am passendsten [1]).

Fig. 38.



Einige in der obigen von Mohr gegebenen Vorschrift zur Salmiakbereitung angedeutete Hülfsapparate verdienen noch eine kurze Besprechung. Die tubulirte Vorlage zwischen dem Entwickelungs- und Absorptionsgefäss enthält nach anderem Vorschlage anstatt wenig Wasser etwas Kalkmilch, weil darin etwa entstandenes kohlensaures Ammoniak und mitgerissene empyreumatische Stoffe leichter zurückgehalten werden sollen. Es ist bei Zusammenstellung dieses Apparates auf Anbringung einer Sicherheitsröhre wohl zu achten, damit nicht ein Zurücksteigen der Flüssigkeit erfolgen könne.

Die Entwickelungsröhren sollen tief unter das Niveau der Flüssigkeit im Absorptionsgefäss eintauchen, weil die Flüssigkeit durch Aufnahme von Ammoniak specifisch leichter wird und in die Höhe steigt, um anderer minder gesättigter Platz zu machen. Das Absorptionsgefäss soll höchstens zu $^2/_3$ mit Wasser gefüllt sein, weil das Volumen der Flüssigkeit beträchtlich zunimmt, was bei Aufnahme von 26 Proc. Ammoniak bis zu dem Anderthalbfachen des ursprünglichen Raumes steigen kann. Dass hinter die erste Absorptionsflasche, falls Durchstreichen nichtabsorbirten Gases zu befürchten ist, eine zweite angebracht werden kann, versteht sich von selbst; ebenso dass Glasgefässe besser im Sandbade, gusseiserne aber auf freiem Feuer erhitzt werden. Unter allen Umständen ist zu rathen, dass langsam gefeuert werde, damit die Gasentwickelung niemals zu stürmisch ist.

Es sind für Darstellung des Salmiakgeistes in fabrikmässigem Be-

[1]) Mohr's Commentar zur preuss. Pharm. 2te Aufl. Bd. II, S. 79.

trieb mancherlei andere beliebige Vorrichtungen im Gebrauch, liegende Retorten ähnlich den Gasretorten, Destillirblasen u. s. w., über welche, da der Spielraum für die Wahl der Apparate sehr gross ist, hier nicht viel mitgetheilt werden kann, wenn es nicht das ist, dass nach allgemeiner Erfahrung Thongefässe zur Entwickelung des Ammoniaks selten den nöthigen Grad von Dichtigkeit haben; und Metallgefässe immer vorzuziehen sind.

Das wässerige Ammoniak stellt eine wasserhelle Flüssigkeit vom Geruch des gasförmigen Ammoniaks und brennend scharfem urinösen

Nach Dalton.			Nach H. Davy.		Nach Ure.			
Specif. Gew.	Proc. Ammoniak.	Siedepunkt.	Specif. Gew.	Proc. Ammoniak.	Specif. Gew.	Proc. Ammoniak.	Specif. Gew.	Proc. Ammoniak.
0,85	35,3	− 4	0,8750	32,3	0,8914	27,940	0,9363	15,900
0,86	32,6	+ 3,5	0,8857	29,25	0,8937	27,633	0,9410	14,575
0,87	29,9	10	0,9000	26,00	0,8967	27,033	0,9455	13,250
0,88	27,3	17	0,9054	25,37	0,8983	26,751	0,9510	11,925
0,89	24,7	23	0,9166	22,07	0,9000	26,500	0,9564	10,600
0,90	22,2	30	0,9255	19,54	0,9045	25,175	0,9614	9,275
0,91	19,8	37	0,9306	17,52	0,9090	23,850	0,9662	7,950
0,92	17,4	44	0,9385	15,88	0,9133	22,525	0,9716	6,625
0,93	15,1	50	0,9435	14,53	0,9177	21,200	0,9768	5,500
0,94	12,8	57	0,9476	13,46	0,9227	19,875	0,9828	3,975
0,95	10,5	63	0,9513	12,40	0,9275	18,550	0,9887	2,650
0,96	8,3	70	0,9545	11,56	0,9320	17,225	0,9945	1,325
0,97	6,2	79	0,9573	10,82				
0,98	4,1	87	0,9597	10,17				
0,99	2,0	92	0,9616	9,60				
			0,9692	9,50				

Tabelle über den Gehalt an Ammoniak in der Ammoniakflüssigkeit, nach J. Otto. Temperatur 16° C.

Specif. Gewicht.	Procente Ammoniak.	Specif. Gewicht.	Procente Ammoniak.	Specif. Gewicht.	Procente Ammoniak.
0,9517	12,000	0,9607	9,625	0,9697	7,250
0,9521	11,875	0,9612	9,500	0,9702	7,125
0,9526	11,750	0,9616	9,375	0,9707	7,000
0,9531	11,625	0,9621	9,250	0,9711	6,875
0,9536	11,500	0,9626	9,125	0,9716	6,750
0,9549	11,875	0,9631	9,000	0,9721	6,625
0,9545	11,250	0,9636	8,875	0,9726	6,500
0,9550	11,125	0,9641	8,750	0,9730	6,375
0,9555	11,000	0,9645	8,625	0,9735	6,250
0,9556	10,950	0,9650	8,500	0,9740	6,125
0,9559	10,875	0,9654	8,375	0,9745	6,000
0,9564	10,750	0,9659	8,250	0,9749	5,875
0,9569	10,625	0,9664	8,125	0,9754	5,750
0,9574	10,500	0,9669	8,000	0,9759	5,625
0,9578	10,375	0,9673	7,875	0,9764	5,500
0,9583	10,250	0,9678	7,750	0,9768	5,875
0,9588	10,125	0,9683	7,625	0,9773	5,250
0,9593	10,000	0,9688	7,500	0,9778	5,125
0,9597	9,875	0,9692	7,375	0,9783	5,000
0,9602	9,750				

Geschmack dar, deren specifisches Gewicht je nach dem Ammoniakgehalt verschieden ist. Dalton, H. Davy, Ure und Otto haben Tabellen über die Beziehung des Ammoniakgehalts und specifischen Gewichts des Aetzammoniaks entworfen (s. vorige Seite).

Meissner entwarf eine Tabelle über die Beziehung des specifischen Gewichts des Aetzammoniaks und den Gehalt an Salmiakgeist von 0,883 specif. Gewicht.

Die ganz gesättigte Ammoniakflüssigkeit soll, nach Fourcroy und Vauquelin, erst bei — 38° bis 41°C. erstarren und glänzende biegsame Nadeln bilden.

Ueber die Siedepunkte der verschieden gesättigten Ammoniaklösungen, d. h. über die Temperaturen, bei welchen unter Gasausstossung das Sieden beginnt, giebt die Tabelle von Dalton Auskunft.

Verunreinigt kann das wässerige Ammoniak vorkommen mit Kohlensäure, Kalk, Salmiak, Blei oder Kupfer, von den Apparaten herrührend, und mit brenzlichen Stoffen; auch Spiritus soll als absichtliche Verfälschung zur Hervorbringung eines geringeren specifischen Gewichts vorkommen. Die Nachweisung aller dieser Beimischungen hat keine Schwierigkeit. Eine kurz nach der Darstellung stark brenzlich riechende Ammoniaklösung soll nach längerer Zeit fast wieder geruchlos werden.

Chlor- d. i. Salmiakgehalt zeigt sich nach dem Sättigen der Flüssigkeit mit reiner Salpetersäure und Zusatz einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd durch Bildung eines weissen, am Sonnenlicht bald violett werdenden Niederschlags.

Kalk (Chlorcalcium) giebt sich zu erkennen bei Zusatz von etwas Oxalsäure, indem oxalsaurer Kalk als ein unlöslicher Niederschlag gebildet wird.

Kohlensäure findet sich durch Zusatz von Kalkwasser, das im reinen Ammoniak, namentlich auch nach dem Erhitzen, keine Trübung hervorbringen darf.

Schwefelsäure wird durch Chlorbariumlösung angezeigt, wobei zu beachten, ob ein entstandener Niederschlag nicht von Kohlensäuregehalt herrühre, d. h. sich in Salpetersäure nicht wieder lösen lasse.

Kupfer oder Blei, die sich, von den Gefässen, worin die Darstellung vorgenommen wurde, herrührend, zuweilen, jedoch nur in geringer Menge, im Aetzammoniak finden, sind nachweisbar durch Concentration der Lösungen mittelst Verdunstens, wodurch ein etwaiger Kupfergehalt sich durch Blauwerden der Lösung und einen rothen Ueberzug auf einem in die vorher mit Schwefelsäure gesättigte Lösung eingetauchten blanken Eisendraht zu erkennen giebt. Blei wird durch Schwefelwasserstoff in der concentrirten Lösung angezeigt. *By.*

Ammoniakflüssigkeit, weingeistige oder spirituöse, *Liquor ammoniaci caustici alcoholicus*, *Alcohol ammoniacalis Dzondii*, nennt man die Lösung von Ammoniakgas in starkem Alkohol. Sie wird in ähnlicher Weise wie die wässerige Lösung dargestellt, indem man Ammoniakgas in starken Alkohol, statt in Wasser leitet. Man wendet meistens Alkohol von 85 bis 90 Proc. an, und nimmt gewöhnlich weniger Alkohol als Wasser (statt 6 Gewichtstheile vom letzteren 5 vom ersteren). Die Flüssigkeit riecht ammoniakalisch und nach

Weingeist; das specif. Gewicht ist natürlich verschieden je nach dem Gehalt an Alkohol und an Ammoniak. *Fe.*

Ammoniakgas s. Ammoniak.

Ammoniakgummi, Ammoniakharz (*Gummi ammoniacum*), ist der Name des an der Luft erhärteten Saftes einer in Persien einheimischen Doldenpflanze, *Dorema Aucheri Boiss.*, welcher theils freiwillig an der Basis der Dolden ausfliesst, theils in Folge von Verletzungen, welche an den Blättern durch verschiedene Käfer hervorgebracht werden. Das Ammoniak gehört zu den sogenannten Gummi- oder Schleimharzen. Die beste Sorte desselben kommt in milchweissen, gelben oder bräunlichen Körnern von der Grösse einer Erbse bis zu der einer Nuss vor, deren mehrere gewöhnlich zusammenbacken; die geringere stellt mehr oder minder zusammengeflossene Massen von gelblich weisser Farbe dar. Es riecht eigenthümlich unangenehm, fast wie ein Gemisch aus Knoblauch und Bibergeil, schmeckt Anfangs süsslich, hintenher aber anhaltend bitterlich und kratzend. In der Wärme erweicht es, lässt sich aber in höherer Temperatur nicht völlig schmelzen. In der Kälte ist es spröde und pulverisirbar. Specif. Gewicht 1,207. Bucholz und Braconnot erhielten bei Untersuchung des Ammoniakharzes folgendes Resultat:

	Bucholz.	Braconnot.
Harz	72,0	70,0
Gummi	22,4	18,4
Bassorin (Pflanzenschleim, Brac.) .	1,6	4,4
Flüchtiges Oel, Wasser und Verlust	4,0	7,2

Das flüchtige Oel geht bei der Destillation mit Wasser über. Es ist wasserklar und farblos, starkriechend. Das Harz erhält man durch Ausziehen mit Alkohol, Vermischen mit Wasser und Abdestilliren des Weingeistes, als eine röthliche durchsichtige, geschmacklose aber riechende Masse, welche durch die Handwärme erweicht, bei + 54°C. schmilzt und durch Reiben nicht elektrisch wird. In Alkohol, fetten und flüchtigen Oelen ist es löslich, von Aether wird es in einen löslichen und einen unlöslichen Theil geschieden. Von Schwefelsäure wird es leicht aufgelöst und durch Wasser wieder abgeschieden, Salpetersäure erzeugt daraus eine bittere Substanz und Oxypikrinsäure; ätzende Alkalien geben damit eine unklare, sehr bitter schmeckende Flüssigkeit. In höherer Temperatur zersetzt es sich unter Aufblähen und Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs. Das Gummi bleibt nach der Behandlung mit Alkohol zurück, es ist in Wasser leicht löslich, die Auflösung wird durch basisch-essigsaures Blei vollständig gefällt, nicht aber durch das neutrale Salz oder Kalkwasser; mit salpetersaurem Quecksilber trübt sie sich. Beim Abdampfen derselben erhält man einen rothgelben, durchsichtigen, spröden Rückstand von schwach bitterem Geschmack, welcher durch Salpetersäure in Schleimsäure, Oxalsäure und Aepfelsäure verwandelt wird. Bei der trockenen Destillation giebt das Ammoniakharz ein saures Wasser, welches mit Kalk Ammoniak entwickelt, ein leicht- und ein schwerflüssiges Oel und Kohle, die beim Verbrennen eine aus kohlensaurem Kali, kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk bestehende Asche liefert. Das Ammoniakharz wird vielfach als Arzneimittel angewendet, inner-

lich und äusserlich. Das sogenannte *Lac ammoniaci* ist eine milchweisse Emulsion, welche man durch Reiben desselben mit Wasser erhält.

Das afrikanische Ammoniakgummi kommt gleichfalls von einer Umbellifere, *Ferula tingitana*, welche in Nordafrika einheimisch ist. Es stellt hellbräunliche, hier und da bläuliche Massen dar, die zwischen den Fingern kleben und beim Erwärmen einen nicht unangenehmen, benzoëartigen Geruch verbreiten. Der Geschmack ist etwas scharf, dem des persischen Ammoniaks entfernt ähnlich. *Wp.*

Ammoniakharz s. Ammoniakgummi.

Ammoniaksalze. Wasserfreie Ammoniaksalze oder Ammonsalze. Zur Unterscheidung von den Ammoniumoxydsalzen, welche früher schon als Ammoniaksalze bezeichnet wurden, hat man als davon durchaus verschieden diejenigen salzartigen Verbindungen, welche durch Vereinigung wasserfreier Sauerstoffsäuren mit trockenem Ammoniakgas entstehen, als Ammoniaksalze im engeren Sinne oder wasserfreie Ammoniaksalze bezeichnet. Von diesen sind das schwefelsaure und kohlensaure Ammoniak (Sulfat-Ammon und kohlensaures Ammon, Rose) am meisten bekannt. Sie weichen von den correspondirenden Ammoniumoxydsalzen in der Zusammensetzung dadurch ab, dass sie das diesen eigene basische Wasseratom nicht besitzen und, im Wasser gelöst, nicht die ihre Säuren charakterisirenden Reactionen zeigen. Erst beim Erwärmen der wässerigen Lösungen nehmen sie das fehlende Wasseratom auf und gehen dabei allmälig in die entsprechenden normalen Ammoniumoxydsalze über.

Der Bildungsweise und der Zusammensetzung nach kann man diese unpassenderweise sogenannten Ammoniaksalze wohl als Verbindungen von Ammoniak mit den betreffenden Säuren ansehen; es ist aber schon den Eigenschaften der Verbindungen nach durchaus unwahrscheinlich, dass sie die genannten Bestandtheile als solche enthalten, sondern wir haben als wahrscheinlicher anzunehmen, dass bei der Vereinigung auf Kosten von je 1 Aeq. Ammoniak und Schwefelsäure, 1 Aeq. Wasser entsteht, welches sich mit einem zweiten Aequivalent Ammoniak zu Ammoniumoxyd verbindet, während die beiden Körper NH_2 ($= NH_3 - H$) und SO_2 ($SO_3 - O$) zu einem Amid der Schwefelsäure zusammentreten, welches dann von einem zweiten Aequivalent Schwefelsäure als Paarling aufgenommen wird, und damit die Sulfaminsäure erzeugt. Das als wasserfreies, schwefelsaures Ammoniak ($NH_3 \,.\, SO_3$) bezeichnete Salz würde dann als sulfaminsaures Ammoniumoxyd =

$$NH_4O \,.\, S\begin{matrix}O_2\\NH_2\end{matrix}\Big\}\,SO_3$$ zu betrachten sein.

Die Sulfaminsäure reihet sich dieser Betrachtungsweise zu Folge der Oxaminsäure an, welcher ganz analog sie beim Erwärmen der wässerigen Lösung ihres Ammoniumoxydsalzes unter Aufnahme von Wasser in 2 Aeq. gewöhnliches schwefelsaures Ammoniumoxyd zerfällt. Jene Auffassung giebt zugleich eine Erklärung der Thatsache, dass schwefelsaures Ammoniak (Sulfat-Ammon) in Auflösung Baryt- und Kalksalze nicht fällt, und dass erst beim Erhitzen — nach erfolgter Zersetzung der Sulfaminsäure — ein Niederschlag erfolgt.

In ganz ähnlicher Weise kann die bislang für wasserfreies kohlensaures Ammoniak $NH_3 \,.\, CO_2$ gehaltene Verbindung als carbaminsaures

Ammoniumoxyd, $NH_4O . C\begin{matrix} O \\ NH_2 \end{matrix}\} CO_2$, angesehen werden, dessen, im Vergleich mit der Sulfaminsäure, noch viel leichtere Zersetzbarkeit in kohlensaures Ammoniumoxyd die Uebertragung der Carbaminsäure von dem Ammoniumoxyd auf andere Basen bis jetzt nicht gestattet hat. Uebrigens scheint das carbaminsaure Ammoniumoxyd ziemlich lange in wässeriger Lösung bestehen zu können; denn wenn man in Ammoniakflüssigkeit Kohlensäure leitet, mit der Vorsicht, dass sich jene nicht erhitzt, so entsteht zunächst ein Salz, welches Chlorcalcium und Chlorbarium nicht fällt. Erst nach längerem Stehen oder beim Erwärmen der Flüssigkeit fängt ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk oder Baryt an sich abzusetzen [1]). Die einfachste und gewiss richtige Erklärung dieser Beobachtung ist die, dass sich zuerst carbaminsaures Ammoniumoxyd erzeugt, dessen Säure gleich der Sulfaminsäure, mit Baryt und Kalk im Wasser lösliche Salze bildet, die sich bei gewöhnlicher Temperatur erst nach und nach oder sogleich durch Erwärmen in kohlensaure Salze zerlegen. *(H. K.) Fe.*

Ammoniakseife s. Seife.

Ammoniakturbith nennt Fourcroy das bei Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf schwefelsaures Quecksilberoxyd entstehende schwere weisse Pulver, welches, nach Kane, eine Verbindung ist von schwefelsaurem Quecksilberoxyd mit Quecksilberamid ($Hg . NH_2$).

Ammoniameter nennt Griffin [2]) ein Aräometer zur Bestimmung des specifischen Gewichtes, und dadurch der Stärke von wässerigem Aetzammoniak; die dazu gehörige Tabelle über den dem specifischen Gewicht entsprechenden Procentgehalt an Ammoniak giebt im Allgemeinen ein wenig höhere Zahlen, als die Tabellen von Ure und von Otto (s. unter Ammoniakflüssigkeit). *Fe.*

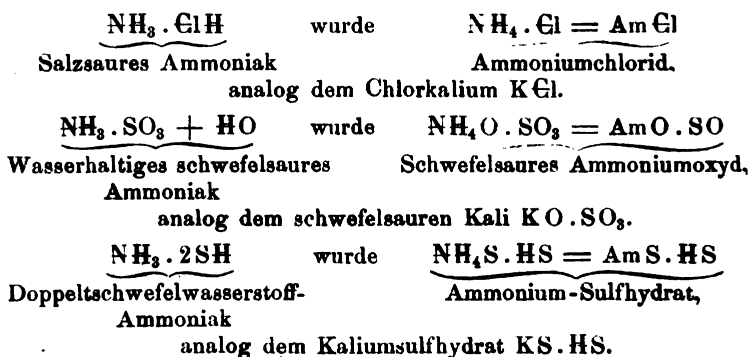
Ammonium. Ein hypothetisches Metall, dessen Formel NH_4 ist; man bezeichnet es = Am. Man kennt von demselben eine Verbindung mit Quecksilber, das Ammoniumamalgam, d. h. man war im Stande, zu zeigen (s. Amalgame — Ammoniumamalgam S. 644), dass dies Amalgam Stickstoff und Wasserstoff in einem anderen Verhältniss, als sie Ammoniak bilden, enthalte, oder vielmehr, dass es Ammoniak und Wasserstoff neben dem Quecksilber, und zwar 1 Aeq. Ammoniak (2 Vol.) auf 1 Aeq. Wasserstoff (1 Vol.) enthalte. Man folgerte zunächst aus seinem Verhalten gegen das Quecksilber, mit dem nur Me-

---

[1]) Diese Thatsache findet sich in den Lehrbüchern der Chemie nicht angegeben und scheint bisher übersehen zu sein. Wenn man in Erwägung zieht, dass man durch eine Mischung von Aetzammoniak und Chlorcalcium einen Strom von Kohlensäuregas hindurchleiten kann, ohne einen Niederschlag von kohlensaurem Kalk zu erhalten, und dass man sich eben dieser Mischung zur Bestimmung der freien Kohlensäure z. B. in Mineralwässern zu bedienen pflegt, so ist einleuchtend, dass man hierbei leicht zu einem fehlerhaften Resultate gelangt, wenn man das mit der ammoniakalischen Chlorcalciumlösung versetzte Wasser vor dem Filtriren nicht zuvor zum Kochen erhitzt. Es ist eben so nothwendig, sich bei der Bereitung jener Mischung von Chlorcalcium und Ammoniak durch Erwärmen derselben von der Abwesenheit von Kohlensäure im Ammoniak zu überzeugen.

[2]) Chem. Soc. Qu. J. T. III. p. 206. Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 291.

talle Amalgame bilden, die metallische Natur des Ammoniums; es wäre dasselbe somit ein zusammengesetztes Metall. Noch von ganz anderer Seite her gewinnt die Annahme eines solchen den Alkalimetallen analogen metallischen Radicals oder Basyls eine Stütze, nämlich durch die Betrachtung des Verhaltens des Ammoniaks gegen Sauerstoffsäuren und Wasserstoffsäuren. Ampère sprach zuerst den Gedanken aus und Berzelius gestaltete ihn zu einer consequenten Theorie der salzartigen Ammoniakverbindungen, dass das Ammoniak sich nicht als solches mit den Säuren vereinige, sondern dass a) die sogenannten Wasserstoffsäuren Wasserstoff an dasselbe abgeben und NH_4 bilden, womit der Salzbildner auf ähnliche Weise zusammentritt wie mit Kalium etc.; dass b) das Wasseräquivalent, was in sämmtlichen sauerstoffsauren Ammoniumsalzen aufgefunden worden war, nicht als solches sich darin befinde, sondern dass dessen H mit NH_3 Ammonium $= NH_4$ bilde, der O aber dazu diene, das Oxyd des Ammoniums zu bilden, mit welchem sich nun die Sauerstoffsäuren auf ähnliche Weise vereinigen wie mit anderen Metalloxyden. Man war mit dieser Theorie über zwei Widersprüche, welche die Ammoniaksalze gegen alle anderen Metallsalze zeigten, hinweggekommen, 1) dass man nicht wasserstoffsaure Salze, und 2) nicht eine sauerstofffreie Basis anzunehmen gezwungen war; man konnte mit einem Worte die sämmtlichen Salze, die das Ammoniak bildet, in die beiden bekannten Reihen der Haloïdsalze und Sauerstoffsalze ohne allen Zwang einreihen. Nachfolgende Beispiele erläutern dies:



$NH_3 . ClH$ wurde $NH_4 . Cl = AmCl$

Salzsaures Ammoniak — Ammoniumchlorid,

analog dem Chlorkalium KCl.

$NH_3 . SO_3 + HO$ wurde $NH_4O . SO_3 = AmO . SO$

Wasserhaltiges schwefelsaures Ammoniak — Schwefelsaures Ammoniumoxyd,

analog dem schwefelsauren Kali $KO . SO_3$.

$NH_3 . 2SH$ wurde $NH_4S . HS = AmS . HS$

Doppeltschwefelwasserstoff-Ammoniak — Ammonium-Sulfhydrat,

analog dem Kaliumsulfhydrat $KS . HS$.

Das Wasseräquivalent der Ammoniumoxydsalze oder, nach früherer Ansicht, der wasserhaltigen Ammoniaksalze lässt sich durch Erhitzung ohne Zersetzung des Salzes nicht austreiben. Dies Verhalten giebt der Berzelius'schen Annahme, dass es nicht als Wasser in demselben enthalten sei, eine gewichtige Stütze, und diese Ansicht über die Constitution der Ammoniumoxydsalze hat immer allgemeinere Geltung, und besonders durch die Entdeckung der organischen Ammoniumoxydbasen die sicherste Bestätigung gefunden.

Das wasserfreie Ammoniak verbindet sich, wie H. Rose zuerst fand, freilich auch mit wasserfreien Sauerstoffsäuren, die so erhaltenen Verbindungen, wenig passend Ammoniaksalze oder Ammonsalze genannt (s. d. Art.), sind aber wesentlich verschieden in der Zusammensetzung, wie abweichend in ihren Eigenschaften von den entsprechenden Ammoniumoxydsalzen. *(O.) By.*

Ammonium und Ammoniumoxyd. Bestimmung und Trennung von anderen Körpern. Die Ammoniumverbindungen sind charakterisirt, indem sie beim Zusammenbringen mit fixen Alkalien, sowie mit Kalkhydrat, namentlich beim Erwärmen, leicht Ammoniak entwickeln, erkennbar durch den Geruch, wie durch das Verhalten gegen Curcumapapier, weiter dadurch, dass es in Berührung mit einem mit Salzsäure befeuchteten Glasstab, Nebel erzeugt, und dass es mit Manganoxydulsalz befeuchtetes Papier allmälig braun, sowie solches, das mit Kupfervitriollösung befeuchtet ist, nach und nach lasurblau färbt.

Alles, was über die Methoden zur Trennung und Bestimmung des Ammonium und Ammoniak neben anderen Alkalien mitzutheilen ist, findet sich unter „Alkalien, Bestimmung und Trennung".

Die Trennung des Ammoniumoxyds von den schwermetallischen Basen, von den Erden und alkalischen Erden wird in nachfolgend beschriebener Weise vorgenommen.

Das Ammoniumoxyd sowie die übrigen alkalischen und erdigen Basen werden von einer grossen Reihe von Metalloxyden am leichtesten durch Schwefelwasserstoff getrennt. Die Oxyde des Silbers, Quecksilbers, Bleies, Wismuths, Kupfers und Kadmiums sowie die des Goldes, Platins, Zinns, Antimons, Arsens, Iridiums, Molybdäns und Tellurs werden sämmtlich durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas aus saurer Lösung gefällt, das Ammoniumoxyd befindet sich in der vom Schwefelmetall abfiltrirten Lösung, und kann darin, wenn allein oder nur in Gesellschaft anderer Alkalien, nach den unter „Alkalien, Bestimmung und Trennung" erwähnten Methoden ausgeschieden und seiner Menge nach bestimmt werden. Finden sich neben ihm noch andere durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung nicht fällbare Metalloxyde, so bleiben verschiedene Wege der Bestimmung übrig.

1) Wenn die Basen sämmtlich an eine und dieselbe in Glühhitze flüchtige Säure gebunden sind und das Gemisch bei 100° C. getrocknet werden kann, ohne Ammoniak zu verlieren, so lässt sich durch Trocknen bei 100° C. und Abwägen das Gesammtgewicht bestimmen, dann in einem Tiegel erhitzen, bis alles Ammoniumsalz verflüchtigt ist, und die Menge des letzteren aus dem Gewichtsverlust ermitteln.

2) Sind neben dem Ammoniumoxydsalz nur Salze in der Lösung, die durch kohlensaures Natron fällbar sind, so können diese ausgefällt und durch Filtration abgeschieden werden. In der Flüssigkeit, die mit Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht und eingedampft wird, finden sich dann nur noch Alkalisalze, von welchen die Trennung und Bestimmung des Ammoniaks nach einer der Methoden bewirkt und bestimmt wird, die unter dem Artikel „Alkalien, Bestimmung und Trennung" angeführt sind.

3) Eine ganz allgemeine Trennungsmethode, anwendbar in allen Fällen, wo sich neben dem Ammoniumoxyd nicht andere flüchtige Basen finden, ist die der Erhitzung der zu untersuchenden Verbindung mit Natron-Kalk und Auffangen der Ammoniakdämpfe in vorgeschlagener Salzsäure und Bestimmen des gebildeten Salmiaks (s. S. 440). *By.*

Ammoniumbasen, Ammoniumoxydbasen s. Basen, organische.

Ammoniumbromid, Bromammonium, bromwasserstoffsaures Ammoniak: NH_4Br oder $AmBr$. Dieses Salz kann

durch directe Vereinigung von gleichen Volumen Bromwasserstoff- und Ammoniakgas, oder durch Sättigung der flüssigen Säure mit flüssigem Ammoniak, theils durch Zusammenbringen von Brom und Ammoniak erhalten werden, wobei im letzteren Falle sich Stickgas entwickelt. Es ist eine feste weisse Salzmasse von scharfem salzigen Geschmack, welche sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol löst, und daraus in Würfeln krystallisirt; an feuchter Luft wird es gelb und reagirt dann sauer. Es ist ohne Zersetzung flüchtig. Durch die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure wird es in eine gelbe Masse verwandelt, während Brom frei wird (H. Rose). *By.*

Ammoniumchlorid, Chlorammonium, chlorwasserstoffsaures oder salzsaures Ammoniak, Salmiak, *Sal ammoniacum*, hat die Formel NH_4Cl oder $AmCl$. Der Salmiak ist schon seit alten Zeiten bekannt, obgleich die Alten Steinsalz als Salmiak bezeichnet zu haben scheinen; zuerst erwähnt Geber des wirklichen *Sal ammoniacum*, und giebt eine Vorschrift zur Darstellung desselben aus Urin und gewöhnlichem Kochsalz. Der aus den Worten *Sal* und *ammoniacum* zusammengezogene Name Salmiak kommt erst gegen Ende des 17. Jahrhunderts vor, doch wurden damals überhaupt gern die verschiedenen Ammoniaksalze (z. B. schwefelsaures Ammoniumoxyd als Glauber's geheimer Salmiak) so bezeichnet. Im engeren Sinne ist der Name Salmiak für das Ammoniumchlorid allein erst nach Einführung der antiphlogistischen Nomenclatur gebräuchlich [1]) geworden.

Der Salmiak ist ein häufiges Product der Vulcane; am Aetna, am Vesuv, auf den Liparischen Inseln, in den Vulcanen der Bucharei und Südamerikas finden sich in Spalten und Höhlungen häufig Sublimate von Salmiak, ebenso am brennenden Berge bei Duttweiler. Der Salmiak bildet sich leicht beim Erhitzen thierischer Chlornatrium haltender oder damit gemengter Körper, und findet sich daher z. B. in dem beim Verbrennen von Kameelmist erhaltenen Russ; der auf diese Weise in Aegypten dargestellte Salmiak kam bis gegen Mitte des vorigen Jahrhunderts fast ausschlieslich in den Handel. Nachdem Salmiak vorher auch wohl schon im Kleinen, besonders aus gefaultem Urin dargestellt war, ward 1756 die erste Salmiakfabrik in Grossbritannien in Edinburgh, die erste in Deutschland 1759 in Braunschweig (von den Gebrüdern Gravenhorst), und die erste in Frankreich 1770 in Paris (von Baumé) errichtet.

Der Salmiak bildet im sublimirten Zustande zuweilen ein lockeres Pulver, die Salmiakblumen, aus kleinen octaëdrischen Krystallen bestehend; gewöhnlich wird er bei verhältnissmässig kleinen Sublimirgefässen durch Zusammensintern in durchscheinenden, gleichsam halb geschmolzenen, faserig krystallinischen Massen erhalten. Aus der Lösung in Wasser oder Weingeist krystallisirt er in federartigen aus aneinandergereihten Octaëdern bestehenden Krystallen, selten sind die Krystalle regelmässig ausgebildet und mit ebenen Flächen versehen; sie zeigen zuweilen Würfelflächen. Aus Harn oder einer Harnstofflösung krystallisirt der Salmiak in Würfeln; ebenso werden aus der rohen Salmiaklauge (aus rohem, durch trockene Destillation thierischer Substanzen erhaltenem kohlensauren Ammoniak dargestellt)

[1]) Kopp, Geschichte d. Chem. Bd. III, S. 287 u. ff.

öfter dunkelbraun gefärbte, regelmässige, selbst mehr als 10 Millimeter grosse Würfel erhalten, zuweilen zwillingsartig durch einander gewachsen. Eigenthümliche von Nöllner dargestellte trapezoëdrische, sowie durch partielle Combination tesseraler Formen entstandene Salmiakkrystalle von rhomboëdrischem Ansehen sind von Naumann[1]) beschrieben.

Das Chlorammonium ist im reinen Zustande geruchlos, hat aber einen scharfen, stechenden Geschmak, sein specif. Gewicht ist 1,50; es löst sich bei 18,75° C. in 2,72 Thln. Wasser; in der Siedhitze ist es in 1 Thl. Wasser löslich. Die Auflösung in kaltem Wasser findet unter Wärmeabsorption statt. In Alkohol ist es weniger löslich als in Wasser. Es verflüchtigt sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur, ein wenig aber schon beim Kochen mit 1 Thl. Wasser, vollständig und ohne Zersetzung unter der Glühhitze, ohne vorher zu schmelzen; das Gas ist geruchlos und farblos, es hat ein specif. Gewicht von 0,89 (berechnet zu 0,92). Der Salmiak ist so zähe, dass er sich nicht gut pulvern lässt; um ihn pulverförmig zu erhalten, wird er häufig in kochendem Wasser gelöst, und die Lösung in einer Porcellanschale unter Kochen und Umrühren zur Trockne abgedampft, wobei das Salz als krystallinisches Pulver zurückbleibt.

Das Ammoniumchlorid wird durch Erhitzen mit Kalium sogleich zersetzt in Chlorkalium, Ammoniakgas (2 Vol.) und Wasserstoff (1 Vol.); ähnlich wirken auch andere Metalle beim Erhitzen, namentlich Eisen, welches damit Eisenchlorür, Ammoniak und Wasserstoff giebt. Auch bei gewöhnlicher Temperatur, leichter noch in gelinder Wärme, erfolgt diese Zersetzung bei Gegenwart von Feuchtigkeit und Zutritt von Luft langsam; die Metalle rosten daher mit Salmiaklösung befeuchtet äusserst rasch, und bei der Darstellung und Verwendung von Salmiak sind Metallgefässe zu vermeiden, besonders solche von Kupfer, Messing oder Eisen. Die verschiedenen basischen Oxyde zersetzen den Salmiak meistens leicht unter Freiwerden von Ammoniak; so wirken namentlich die alkalischen Oxyde. Manche Metalloxyde zersetzen den Salmiak nur theilweise, indem sich dann Doppelverbindungen des entstandenen Metallchlorids mit Chlorammonium bilden; so verhalten sich Eisenoxyd, Kupferoxyd u. a. Die Chloride dieser Metalle, sowie Quecksilberchlorid, Platinchlorid u. a. verbinden sich unmittelbar mit Chlorammonium zu salzartigen Doppelverbindungen, in welchen das Ammoniumchlorid als Chlorobase betrachtet werden kann. Die kohlensauren Alkalien zersetzen den Salmiak beim Erhitzen unter Bildung von Chloralkalimetall und flüchtigem kohlensauren Ammoniak; kohlensaurer Kalk löst sich beim Kochen unter Zersetzung in Salmiaklösung, indem mit den Wasserdämpfen zugleich kohlensaures Ammoniak sich verflüchtigt.

Gepulverter Salmiak verschluckt beim Abkühlen wasserfreie Schwefelsäure, und bildet, ohne dass sich Gas entwickelt, eine zähe durchscheinende Masse, welche trocken erhitzt wasserfreies schwefelsaures Ammoniak (sulfaminsaures Ammoniumoxyd) und Salzsäure giebt; beim Hinzubringen von Wasser zersetzt sie sich leicht unter Entwickelung von Salzsäure und Bildung von schwefelsaurem Ammoniumoxyd.

Das Chlorammonium bildet sich durch Vereinigung gleicher Volumina Ammoniakgas und Salzsäuregas unter starker Erhitzung; es

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. L, S. 11 u. 310.

wird ferner durch Sättigen von kohlensaurem Ammoniumoxyd mit Salzsäure, sowie beim Erhitzen von trockenem schwefelsauren Ammoniumoxyd mit Chlornatrium erhalten.

Der Salmiak wird in grossen Quantitäten fabrikmässig dargestellt, häufig im Zusammenhange mit anderen chemischen Producten.

Das Material dazu ist in der Regel das rohe kohlensaure Ammoniak, erhalten durch trockene Destillation von Thierstoffen bei der Fabrikation von Blutlaugensalz und besonders von Beinschwarz. — Knochen oder Hörner, Klauen, Hufe, Lederabfälle, getrocknetes Blut, getrocknete Cadaver und dergl. werden bei Glühhitze der Destillation unterworfen in grossen eisernen Blasen oder Cylindern, die mit Condensationsapparaten von verschiedener Einrichtung, z. B. mit einer Reihe gleich einem Woulf'schen Apparat durch Rohre mit einander in Verbindung stehender Fässer, versehen sind, worin sich ein sehr stinkendes Oel und kohlensaures und essigsaures Ammoniak, theils in wässeriger Lösung, theils in fester Form condensiren, welche Producte von Zeit zu Zeit herausgenommen oder abgezapft werden. Die bei dieser Destillation sich entwickelnden, nicht condensirbaren, äusserst stinkenden Gase werden zur Zerstörung angezündet oder unter die Feuerung geleitet. Das feste kohlensaure Ammoniak wird in der braunen wässerigen Flüssigkeit aufgelöst und das aufschwimmende stinkende Oel abgeschöpft.

Das in den Gasfabriken bei der trockenen Destillation der Steinkohlen erhaltene Gaswasser, kohlensaures Ammoniak und andere Ammoniaksalze enthaltend, wird zuweilen zur Darstellung von Aetzammoniak verwendet; hauptsächlich aber auch zur Fabrikation von Salmiak und schwefelsaurem Ammoniak; in England erhält man aus solchem Gaswasser mehr als 250000 Ctnr. Ammoniaksalze.

Zuweilen benutzt man auch das aus faulendem Urin durch Destillation erhaltene, wässerige kohlensaure Ammoniak. In Bondy bei Paris werden die flüssigen, aus der Stadt dorthin geleiteten Excremente mit Zusatz von Kalk destillirt, und das Destillat, verdünntes Ammoniak, wird durch Sättigen mit Säure theils in Salmiak, theils in schwefelsaures Ammoniak verwandelt.

Nachdem nun zuerst auf irgend eine Weise reines, oder gewöhnliches kohlensaures Ammoniak dargestellt ist, wird dieses in Salmiak verwandelt, was auf verschiedene Weise geschieht.

1) Hat der Fabrikant wohlfeile Salzsäure, z. B. von der Sodagewinnung, so sättigt er die ammoniakalische Flüssigkeit unmittelbar mit der Säure, was aber nicht in der Nähe von Wohnungen geschehen kann, wegen des ungeheuren Gestankes, den die mit stinkendem Oel imprägnirte Kohlensäure bei ihrer Entwickelung verbreitet. Es scheidet sich dabei auch flüssiges Oel auf der Salzlösung ab, welches abgeschöpft wird. Aus der braunen Lösung, nachdem sie durch Abdampfen bis zum Maximum concentrirt ist, krystallisirt beim Erkalten ein brauner, unreiner Salmiak, der in einem Ofen bis nahe zum Verflüchtigen erhitzt wird, wobei das Brandöl entweicht oder zerstört wird. Die Masse wird dann in Wasser gelöst, mit Thier- oder frisch ausgeglühter Holzkohle gekocht, filtrirt und zur Krystallisation eingedampft, wodurch der Salmiak farblos erhalten wird. Man lässt ihn abtropfen und trocknen, oder rührt ihn, wenn er in Hutform gebracht werden

soll, mit siedendem Wasser zu einem Brei an, den man in glasirte Formen von Thon einträgt und darin erstarren lässt.

2) Die Ammoniaksalzlösung wird mit der Mutterlauge von der Kochsalzgewinnung (aus Salzsoolen und Meerwasser), die Chlormagnesium und Chlorcalcium enthält, oder auch mit Chlorcalciumlösung, die öfters als Nebenproduct in Fabriken erhalten wird, vermischt, wodurch kohlensaure Erden gefällt werden und in der Flüssigkeit Salmiak entsteht, der durch Abdampfen gewonnen und durch nachherige Sublimation oder auch durch wiederholtes Umkrystallisiren und Behandeln der Lösungen mit frisch ausgeglühtem Kohlenpulver gereinigt wird. Bei dem Abdampfen der rohen Salmiaklauge muss von Zeit zu Zeit von Neuem kohlensaures Ammoniak zugesetzt werden, wodurch eine vollständigere Abscheidung des empyreumatischen Oels und Zersetzung aufgelöster Metallsalze, besonders des Eisensalzes von den Kesseln, bewirkt wird.

In der Fabrik zu Buxweiler im Elsass wird der Salmiak neben Leim und Phosphor fabricirt auf die Weise, dass man Knochen mit roher Salzsäure auszieht, wodurch die Knochenerde aufgelöst wird und der Knorpel zurückbleibt, der nachher zu Leim gekocht wird. Die salzsaure Knochenerdelösung aber wird mit roher Ammoniakflüssigkeit vermischt, wodurch Salmiak entsteht und die phosphorsaure Kalkerde niederfällt, die nun in diesem vertheilten, leicht zersetzbaren Zustande zur Phosphorgewinnung angewendet wird.

3) Man bereitet aus dem rohen kohlensauren Ammoniak schwefelsaures Ammoniumoxyd und verwandelt dieses nachher durch Zersetzung mit Kochsalz in Salmiak, wobei man schwefelsaures Natron als Nebenproduct erhält. Die Bereitung des schwefelsauren Ammoniaks geschieht entweder unmittelbar durch Sättigen mit verdünnter roher Schwefelsäure oder freie Schwefelsäure enthaltenden Abfällen, oder vortheilhafter dadurch, dass man die Ammoniakflüssigkeit mit irgend einem passenden wohlfeilen schwefelsauren Salz, gewöhnlich mit rohem gemahlenen Gyps vermischt oder durch Lagen von Gyps filtrirt, wodurch sich beide leicht wechselseitig zersetzen in unlöslichen kohlensauren Kalk und in schwefelsaures Ammoniak, welches aufgelöst bleibt. Diese Flüssigkeit wird nun mit einer hinreichenden, durch Probiren im Kleinen gefundenen Menge von Kochsalz versetzt und bei Siedhitze bis zu einem gewissen Grade eingedampft, wobei das schwefelsaure Natron zuerst herauszukrystallisiren anfängt, welches fortwährend aus der Lauge herausgekrückt wird. Man setzt das Abdampfen so lange fort, bis eine Probe zeigt, dass Salmiak krystallisiren will. Beim Erkalten der Lauge scheidet sich dieser aus, ohne dass auch Glaubersalz anschiesst, weil dieses in der Siedhitze nicht löslicher ist als bei 30° C. Man nimmt den Salmiak heraus und schüttet ihn zum Abtropfen auf ausgespannte Leinwand.

Die übrigbleibenden braunen Mutterlaugen, die noch viel Glaubersalz und Salmiak enthalten, werden so oft wieder den neu in Arbeit genommenen Flüssigkeiten zugemischt, bis sie zuletzt nur Glaubersalz enthalten, welches für sich gereinigt und benutzt wird. Der so erhaltene, noch sehr unreine Salmiak wird entweder durch Sublimation oder durch Behandeln seiner Lösung mit ausgeglühter Holzkohle und wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt, bei welchem letzteren Verfahren nur Gefässe von Holz, Stein, Steingut oder Zinn anwendbar sind. Diese Gewinnungsweise hat man auch auf die Weise abgeändert, dass man die Flüssigkeit, welche das Glaubersalz und den Salmiak enthält, zur

Trockne verdunstet und die gemengte Salzmasse der Sublimation unterwirft, wobei das schwefelsaure Natron zurückbleibt.

4) Mehrentheils pflegt man den Salmiak zuletzt der Sublimation zu unterwerfen, was auch die kürzeste Art ist, um ihn mit Sicherheit rein zu erhalten. Sehr häufig geschieht dies in grossen, fast eiförmig gestalteten Glasballons, welche in Sandkapellen eingesetzt werden. Die Sublimation geschieht bei raschem Feuer, wodurch die Kuchen die dichte glasige Beschaffenheit erlangen, jedoch mit der Vorsicht, dass man die Oeffnung vermittelst eines hölzernen Pflocks nur lose verschliesst und sie durch öfteres Herausnehmen desselben und nöthigenfalls durch Aufbohren stets offen zu erhalten sucht, weil sonst, wenn die Oeffnung sich durch Verdichtung von Salmiak verstopft hat, leicht Explosionen erfolgen können. Diese Gefässe müssen zum Herausnehmen des Salmiakkuchens zerschlagen werden, und sind daher nur zu einer einzigen Sublimation anwendbar. Diesen Uebelstand hat man zu umgehen gesucht durch Anwendung von aus zwei Theilen bestehenden auseinandernehmbaren Sublimationsapparaten. Der eine Theil ist ein halbkugelförmiges thönernes Gefäss, welches vermittelst Thons in eine eben so gestaltete eiserne Kapelle dicht eingepasst wird. Man hat auch statt dessen eine gusseiserne emaillirte Schale angewendet. Die Kapelle steht in einer Feuerung und kann durch Züge überall von dem Feuer umspielt werden. Die Züge sind mit Schiebern versehen, so dass die Hitze beliebig nach einer oder der anderen Richtung hin verstärkt oder vermindert werden kann. Der auf Hürden halb getrocknete Salmiak wird in das thönerne Gefäss dicht eingedrückt, mit etwas Kohle bedeckt und nun erst so weit erhitzt, dass alles Wasser weggeht. Alsdann wird auf die Kapelle eine darauf passende Kuppel oder Haube von Blei, Eisen, Stein oder Steinzeug, von der Form der Salmiakkuchen, aufgesetzt, indem man auf den Rand der Kapelle einen Ring von Lehm legt und in diesen den Rand der Haube eindrückt und auswendig noch verschmiert. In ihrem Centrum hat dieselbe eine Oeffnung, welche mit einem lose eingesetzten und während der Sublimation von Zeit zu Zeit herauszunehmenden Pflock verschlossen wird. Man unterbricht die Sublimation, wenn noch etwa $^1/_{10}$ des Salmiaks, das die Unreinigkeiten enthält und ein unreines Sublimat geben würde, unsublimirt zurück ist. Man verwendet diesen Rückstand zu einer folgenden Sublimation. Nach dem Erkalten löst sich der Salmiakkuchen beim Abnehmen der Haube von selbst von ihr ab.

Die äusserste Schicht des so erhaltenen Salmiakkuchens oder Salmiakbrodes, welche meistens schwärzlich, oder in Folge eines Eisengehalts gelblich, bei Anwendung von Bleigefässen auch wohl bleihaltig ist, wird durch Abhobeln entfernt.

Der Salmiak kommt nun theils aus Wasser krystallisirt in Zuckerhutform vor, meistens sublimirt in Kuchen oder Broden von eigenthümlicher Form, 20 bis 50 Pfd. im Gewicht.

Der reine Salmiak muss vollkommen weiss und frei von Kohle und Eisen sein, er enthält zuweilen noch Blei, von der Anwendung der Bleihauben herrührend, und brenzliche Theile; er muss sich beim Erhitzen vollständig verflüchtigen, ein Rückstand lässt auf Chlornatrium oder schwefelsaures Natron schliessen, welche Salze sich namentlich in dem aus Wasser krystallisirten Salmiak finden; die wässerige Lösung des Salmiaks darf weder durch Schwefelwasserstoff (Blei, Ku-

pfer), noch durch Ferrocyankalium (Eisen, Kupfer) getrübt oder gefärbt werden.

Früher war der aus Aegypten kommende Salmiak vorzugsweise geschätzt, und es gehörte längere Zeit dazu, das daher rührende Vorurtheil gegen das europäische Fabrikat zu überwinden. Der Salmiak ist ein geschätztes Heilmittel; in den Laboratorien dient er zur Darstellung von Ammoniakgas, und von reinem kohlensauren Ammoniak, dann zu Kältemischungen u. s. w. Ausserdem findet er in der Färberei vielfache Anwendung, sowie bei den Metallarbeitern, hier namentlich als reducirendes und auflösendes Mittel beim Löthen, Verzinnen u. s. w.; der sogenannte Eisenkitt ist ein Gemenge von 1 Thl. Salmiak, 2 Thln. Schwefel und 50 Thln. Eisenfeilspähnen. Der rohe unreine Salmiak wird neben schwefelsaurem Ammoniak in neuerer Zeit auch wohl als Düngmittel verwendet. (*Wr.*) *Fe.*

Ammoniumcyanid, Cyanammonium, cyanwasserstoffsaures oder blausaures Ammoniak: NH_4Cy, $AmCy = NH_4 . C_2N$. Es bildet sich im reinen krystallisirten Zustande, wenn man den Dampf von wasserfreier Blausäure mit Ammoniakgas zusammentreten lässt, oder wenn man gleiche Theile gut getrockneten Salmiak und vorher geschmolzenes Cyankalium, beide feingerieben, mit einander vermischt und in einer kurzhalsigen Retorte mit gut abgekühlter Vorlage gelinde (im Wasserbade) erwärmt. Es kann auf gleiche Weise dienen ein inniges Gemenge von 3 Thln. Ferrocyankalium und 2 Thln. Salmiak, oder von 1 Aeq. Quecksilbercyanid mit 1 Aeq. Salmiak, also 126 Theile auf 53,5. Oder man leitet getrocknetes Ammoniakgas durch ein mit Kohle gefülltes glühendes Porcellanrohr, versehen mit einer sehr stark abgekühlten Vorlage zur Condensation des gebildeten Cyanammoniums. Zur Ableitung des Wasserstoffgases ist sie mit einer Ableitungsröhre versehen. Das Salz sublimirt sich in farblosen, durchsichtigen, rechtwinkelig vierseitigen Tafeln und in Würfeln. Es riecht und schmeckt zugleich nach Blausäure und nach Ammoniak und ist sehr giftig. Es verflüchtigt sich schon bei 36° C. Die Spannung seines Dampfes beträgt bei + 22° C. 0,45 Met. nach Gay-Lussac. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Der Dampf desselben ist entzündbar und brennt mit gelblicher Flamme. Man kann es nicht aufbewahren, selbst in zugeschmolzenen Röhren zersetzt es sich und verwandelt sich in eine schwarzbraune Masse. Am besten halten sich die Krystalle in einer künstlich stark abgekühlten Umgebung. Als Auflösung in Wasser erhält man es durch Vermischen von wässeriger Blausäure mit liquidem Ammoniak, oder durch Fällen von aufgelöstem Cyanbarium mit schwefelsaurem Ammoniak; nach Ittner am besten durch Destillation einer Auflösung von 3 Thln. Salmiak und 2 Thln. Kaliumeisencyanür in 10 Thln. Wasser. In dieser Auflösung zersetzt es sich ebenfalls sehr rasch unter Bildung einer schwarzbraunen unlöslichen Substanz. (*Wr.*) *By.*

Ammoniumfluorid, Fluorammonium, fluorwasserstoffsaures Ammoniak, *Fluoretum ammoniacum.* — a) Neutrales Ammoniumfluorür, NH_4F oder AmF. Man erhält dieses Salz als ein weisses Pulver, wenn man Ammoniak und Fluorwasserstoffsäure beide als trockene Gase zusammentreten lässt, es bildet sich auch beim

Erhitzen von Salmiak mit Fluoralkalimetallen, oder mit Natrium-Aluminiumfluorid (Kryolith, s. S. 616). Um es in grösserer Menge darzustellen, erhitzt man ein trockenes inniges Gemenge von 1 Thl. Salmiak mit $2^1/_4$ Thln. Fluornatrium möglichst gelinde in einem Platintiegel, den man mit dem umgekehrten Deckel bedeckt; auf diesen letzteren tröpfelt man von Zeit zu Zeit in dem Maasse, wie es verdunstet, etwas Wasser. Das Ammoniumfluorür sublimirt sehr leicht und verdichtet sich am Deckel.

Es bildet kleine farblose Prismen, die sich in Weingeist wenig, in Wasser leicht auflösen; an trockener Luft ist es beständig, an feuchter Luft, sowie in Berührung mit Wasser, geht es unter Verlust von Ammoniak in das saure Salz über. Dieser Zersetzung wegen lässt sich das neutrale Salz nicht bereiten durch Abdampfen seiner wässerigen Lösung, die man durch Neutralisation von wässerigem Ammoniak mit Fluorwasserstoffsäure erhält. Die Auflösung des neutralen Salzes greift das Glas so heftig an, dass sie zweckmässig als Aetzmittel für Glas angewandt werden kann. Das trockene Salz kann sehr viel trockenes Ammoniakgas absorbiren, welches aber beim Erwärmen wieder entweicht.

b) Ammoniumfluorid-Fluorwasserstoff, saures Ammoniumfluorid: $NH_4F + HF$ oder $AmF . HF$. Es wird aus der wässerigen Lösung des neutralen Salzes durch Abdampfen bei 36° bis 40° C. erhalten; dabei entweicht die Hälfte des Ammoniaks und das saure Salz bleibt zurück. Mit etwas Kieselfluorammonium verunreinigt erhält man es auch durch Zersetzen von Kieselfluorwasserstoffsäure mit überschüssigem Ammoniak, und Abfiltriren der ausgeschiedenen Kieselsäure mittelst Leinwand, worauf die Flüssigkeit in einer Platinschale eingedampft und endlich durch wiederholten Zusatz von Ammoniak von der weissen noch zurückgebliebenen Kieselsäure befreit wird. Man lässt dann die gehörig concentrirte Lösung krystallisiren und trocknet die Krystalle rasch an trockener Luft.

Die körnigen prismatischen Krystalle sind an der Luft zerfliesslich. Beim Erhitzen verflüchtigen sie sich als ein weisser stechender Rauch, der sehr giftig wirkt. *(Bd.) Fe.*

Ammoniumjodid, Jodammonium, jodwasserstoffsaures Ammoniak, *Joduretum ammoniacum*: NH_4I oder AmI. Es entsteht durch directe Vereinigung von trockener Jodwasserstoffsäure und Ammoniakgas, welche sich dabei zu gleichen Volumen verbinden und zu einem weissen Pulver (von Ammoniumjodid) verdichten. Durch Neutralisation von Aetzammoniak oder kohlensaurem Ammoniak mit flüssiger Jodwasserstoffsäure und Abdampfen der Lösung erhält man das Salz krystallisirt. Es bildet sich auch aus der dunklen metallglänzenden Flüssigkeit [1]), die durch Sättigen von trockenem Jod mit trockenem Ammoniakgas erhalten wird (nach Millon: $NH_4I + NH_2I$), beim Uebergiessen mit Wasser, wobei diese Verbindung in sich ausscheidendes Jodimid (Jodstickstoff), NH_2I, und Jodammonium zerfällt.

Das Jodammonium krystallisirt schwierig in farblosen, in Wasser wie in Alkohol sehr leicht auflöslichen, an der Luft zerfliesslichen Wür-

---

[1]) Millon, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXIX, p. 75.

feln, die in einer sauerstofffreien Atmosphäre unverändert sublimirt werden können. In Berührung mit der Luft färbt sich sowohl das feste Salz, als auch dessen wässerige Lösung rasch gelb, dadurch dass Ammoniak entweicht und etwas Jod abgeschieden wird.

Wird Jod in der wässerigen Lösung von Jodammonium bis zur Sättigung gelöst, so soll die dunkelbraune, fast undurchsichtige Flüssigkeit, die aber nicht näher untersucht ist, ein höheres Jodid von nicht bestimmter Zusammensetzung enthalten. *(Bd.) Fe.*

Ammoniumoxyd, Ammoniumoxydhydrat. Das Ammoniumoxyd ist nicht für sich bekannt, sondern nur in Verbindung mit Säuren in den Ammoniumoxydsalzen, wenn man annimmt, dass das Ammoniak (NH_3) sich erst unter Einwirkung der Säuren mit Wasser zu Ammoniumoxyd verbinde. Man kann freilich annehmen, dass das wässerige Ammoniak schon Ammoniumoxydhydrat, und nicht mehr die Verbindung NH_3 enthalte; für diese aus der Ammoniumtheorie folgende Ansicht spricht der Umstand, dass die Flüssigkeit sich den Lösungen der reinen fixen Alkalien ganz ähnlich verhält. Die Ammoniakflüssigkeit von 0,912 specif. Gewicht, welche 23 Proc. Ammoniak enthalten soll, wäre dann $NH_4O + 5HO$ oder $AmO + 5HO$, und entspräche dem krystallisirten Kalihydrat: $KO.5HO$. Das wässerige Ammoniak von 0,89 specif. Gewicht mit 27,9 Proc. Ammoniak wäre $NH_4O + 4HO$ und das von 0,86 specif. Gewicht mit 32 Proc. Ammoniak entspräche $NH_4O + 3HO$. *Fe.*

Ammoniumoxyde, zusammengesetzte. Mit diesem Namen bezeichnet man eine Gruppe sehr scharf gezeichneter Verbindungen, welche dem immer noch hypothetischen Ammoniumoxyd analog sind. Alle diese Verbindungen lassen sich als Ammoniumoxydhydrat betrachten, in welchem der Wasserstoff durch organische Radicale, der Stickstoff durch Antimon, Arsen oder Phosphor vertreten sind. Das Allgemeine über diese Verbindungen findet sich in dem Artikel Organische Basen. *H.*

Ammoniumoxydsalze, Ammonsalze oder Ammoniumsalze, früher als (wasserhaltende) Ammoniaksalze bezeichnet. Das Ammoniak, beziehungsweise das Ammoniumoxyd, sättigt die Säuren sehr vollständig und verbindet sich mit den meisten direct zu Salzen. Die Mehrzahl der Salze haben einen salzartigen, etwas urinösen Geschmack. Die Verbindungen des Ammoniums mit den Salzbildern, sowie das kohlensaure Ammoniumoxyd verflüchtigen sich, erhitzt, ohne Zersetzung. Andere Ammoniumoxydsalze, deren Säure nicht flüchtig ist, wie das phosphorsaure, borsaure, liefern beim Erhitzen unzersetztes Ammoniak; bei einer dritten Reihe von Ammoniumsalzen tritt aber unter diesen Umständen Zersetzung ein, indem sich der Wasserstoff des Ammoniaks, mit dem Sauerstoff der Säure Wasser erzeugend, ganz oder theilweise verbindet. So zerfällt z. B. das salpetersaure Ammoniumoxyd in Stickoxydul und Wasser; das schwefelsaure Salz grossentheils in schweflige Säure, Wasser und Stickstoff. Die meisten Salze des Ammoniums, auch die der stärkeren Säuren, wie das salpetersaure Salz selbst, der Salmiak und andere verlieren, in wässeriger Lösung gekocht, einen grösseren oder geringeren Theil ihres Ammoniaks und lassen entweder ein neutrales Salz mit Säure-

überschuss oder ein saures Salz zurück. Die Salze des Ammoniumoxyds sind, sowie ihre Lösungen, farblos, wenn die Säure ungefärbt ist. Dieselben haben grosse Neigung, Doppelsalze zu bilden, sie lösen sich meist leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol oder Aether. Am wenigsten in Wasser löslich ist das saure weinsaure Ammoniumoxyd und das Ammonium-Platinchlorid ($AmCl + PtCl_2$), noch unlöslicher sind diese Verbindungen in Weingeist, von dem das Platinchlorid-Doppelsalz (bei einer Stärke von 97 Proc.) bei Abwesenheit von Salzsäure etwa 25000 Theile zur Lösung bedarf. Die stärkeren Basen, die Hydrate der Alkalien, auch Baryt, Strontian und Kalk zersetzen die Ammoniumoxydsalze unter Abscheidung von Ammoniak, welches sich verflüchtigt und dann leicht durch Geruch und sonstige Eigenschaften zu erkennen ist.

(O.) By.

Ammoniumrhodanür, Rhodanammonium, Ammoniumsulfocyanür, Schwefelcyanammonium, schwefelblausaures Ammoniak: $NH_4.CyS_2$. Das Salz bildet sich leicht bei Einwirkung von Blausäure auf Schwefelammonium; es bildet sich auch bei der trockenen Destillation Stickstoff und Schwefel haltender organischer Stoffe und findet sich daher auch in dem Gaswasser der Steinkohlengasfabriken (Moreau, Besnou), sowie in dem aus solchem Wasser dargestellten Ammoniak (Mazade [1]).

Man kann dies Salz zwar durch Neutralisiren einer Lösung von kohlensaurem oder ätzendem Ammoniak mit Schwefelblausäure und Verdampfen der Lösung, sowie auch durch Zersetzung von Kupferrhodanür mit Ammoniumsulfuret und Eindampfen des Filtrats erhalten; um es aber in grösserer Menge darzustellen, verfährt man besser, nach Liebig [2]), folgendermaassen: man sättigt 2 Thle. wässeriges Ammoniak von 0,95 specif. Gewicht mit Schwefelwasserstoffgas, setzt dazu 6 Thle. derselben Ammoniaklösung und 2 Thle. Schwefel, sowie die Blausäure, die man durch Destillation von 6 Thln. Blutlaugensalz mit 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 18 Thln. Wasser erhalten hat. Das ganze Gemisch wird auf dem Wasserbade digerirt, bis die Flüssigkeit gelb geworden ist und keinen Schwefel mehr aufnimmt, worauf sie bis zur Zersetzung des Polysulfurets gekocht wird. Nach Abscheidung des Schwefels erscheint die Lösung farblos; sie wird filtrirt und krystallisirt. Man erhält auf diese Weise $3^1/_3$ bis $3^1/_2$ Thle. weisses Ammoniumsulfocyanür. Gemengt mit ziemlich viel Chlorkalium und Salmiak oder mit Kaliumrhodanür, erhält man dies Salz, wenn man eine Lösung von Rhodan-Kalium mit Salmiak zur Trockne verdampft und den gepulverten Rückstand mit Alkohol auszieht; nach dem Abdestilliren des Weingeistes bleibt das unreine Ammoniumsulfocyanür zurück. Das Salz scheidet sich auch in Krystallen ab, aber gemengt mit anderen Substanzen, wenn eine alkoholische Lösung von Schwefelkohlenstoff mit Ammoniak gesättigt wird (Zeise).

Das Ammoniumsulfocyanür krystallisirt in farblosen, glänzenden, wasserfreien Blättern oder Tafeln. Während die aus der wässerigen Lösung erhaltenen Krystalle zerfliesslich sind, erhalten sich die aus Weingeist an der Luft trocken. Das reine Salz schmilzt, nach Lie-

---

[1]) Journ. de pharm. [3.] T. XXII, p. 161. Compt. rend. de l'acad. T. XXXV, p. 803. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIII, S. 330.

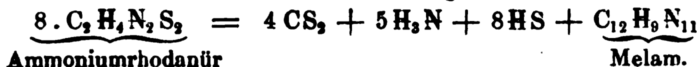
big, bei 145° C. (nach Voelckel bei 170° C.) zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich bei 160° C. bräunt und zersetzt.

Voelckel betrachtet das Salz nicht, wie dies sonst allgemein geschieht, als ein Haloid, aus Ammonium und einem Salzbilder, Rhodan (Sulfocyan) C_2NS_2, bestehend, sondern als ein dem cyansauren Ammoniumoxyd (AmO . ЄyO) analoges Schwefelsalz (AmS . ЄyS) aus Schwefelammonium und einem Sulfide, Cyansulfid C_2NS gebildet. Die gewöhnlichen Schwefelsalze entwickeln jedoch bei der Zersetzung durch Säuren meistens Schwefelwasserstoff unter Abscheidung des Sulfids, auch besitzen sie meistens einen hepatischen Geschmack, wenn sie in Wasser löslich sind; beide Charaktere gehen aber dem Ammoniumsulfocyanür gänzlich ab.

Das Verhalten des Ammoniumrhodanürs beim Erhitzen und die dabei gebildeten Producte sind vorzüglich von Liebig [1]), von Voelckel [2]) und von Gerhardt und Laurent [3]) untersucht.

Nach Liebig sind die flüchtigen Zersetzungsproducte, falls die Masse nicht bis zum Glühen erhitzt und Luftzutritt abgehalten wurde: Kohlensulfid, Schwefelwasserstoff und Ammoniak; letzteres tritt nicht frei auf, sondern ist verbunden mit jedem der beiden Sulfide zu Ammoniumsulfhydrat und zu Kohlensulfid-Ammonium. Der Rückstand ist dann Melam. Waren Luft und Feuchtigkeit vom Salze völlig abgehalten, so findet sich im Rückstande ebenso wenig Schwefel, als unter den Destillationsproducten Cyanammonium.

Um das Melam zu erhalten, kann man statt des schwieriger rein zu erhaltenden Sulfocyanammoniums auch ein inniges Gemenge von (1 Thl.) Rhodankalium mit überschüssigem (2 Thln.) Salmiak der trockenen Destillation unterwerfen. Die Verdunstung des überschüssigen Salmiaks erhält die Temperatur des Gemenges bei der Destillation gleichmässig. Der weissgraue Rückstand ist dann ein Gemenge von Salmiak, Chlorkalium und Melam, welches indessen Chlorwasserstoff enthält, das sich durch Wasser nicht entziehen lässt. Von den Salzen wird es durch Auswaschen mit Wasser befreit, worauf es in heisser Kalilauge gelöst wird. Da es jedoch bei längerem Erhitzen mit Kalilauge zersetzt wird, so muss die heisse Lösung, bevor noch Alles gelöst ist, filtrirt werden. Beim Erkalten scheidet sich reines Melam als ein weisses, schweres, körniges Pulver ab. Seine Zusammensetzung ist, nach Liebig, $C_{12}H_9N_{11}$. Nach einer Analyse von Voelckel, die aber wahrscheinlich mit unreiner Substanz vorgenommen ist, hat Gerhardt die Formel $C_{12}H_{12}N_{12}$ berechnet (man sieht, das ist $C_{12}H_9N_{11} + H_3N$), nach welcher das Melam isomer oder polymer mit dem Melamin wäre. Die Bildung des Melams durch Zersetzung von Rhodanammonium in der Hitze, lässt sich durch folgendes Schema ausdrücken:



$$\underbrace{8 . C_2H_4N_2S_2}_{\text{Ammoniumrhodanür}} = 4\,CS_2 + 5\,H_3N + 8\,HS + \underbrace{C_{12}H_9N_{11}}_{\text{Melam.}}$$

Das Melam ist unlöslich in kaltem Wasser, in Weingeist und Aether; es verhält sich gegen verdünnte Säuren und Alkalien ganz indifferent; nach Voelckel's Angabe verbindet es sich auch mit trocke-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. X, S. 9 u. Bd. LIII, S. 330. — [2]) Pogg. Annal. Bd. LXI, S. 358; Bd. LXII, S. 106 u. 607; Bd. LXIII, S. 106. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XIX, p. 97. Compt. rend. T. XVIII, p. 159.

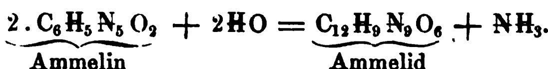
nem Salzsäuregas direct und ohne Zersetzung; beim Kochen mit concentrirten wässerigen Säuren oder Alkalien wird es aber zersetzt; auch durch Erhitzen für sich wird es zerlegt.

Beim Erhitzen mit Kalilauge zerfällt das Melam zuerst unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in Melamin und Ammelin:



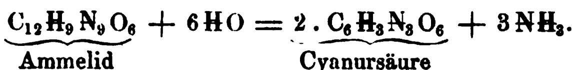
$$\underbrace{C_{12}H_9N_{11}}_{\text{Melam}} + 2\,HO = \underbrace{C_6H_6N_6}_{\text{Melamin}} + \underbrace{C_6H_5N_5O_2}_{\text{Ammelin.}}$$

Bei längerem Kochen erhält man aber, in Folge secundärer Wirkung des Kalis auf das gebildete Ammelin, freies Ammoniak und Ammelid:



$$\underbrace{2\,.\,C_6H_5N_5O_2}_{\text{Ammelin}} + 2\,HO = \underbrace{C_{12}H_9N_9O_6}_{\text{Ammelid}} + NH_3.$$

Wird das Kochen des Melams mit dem Kali noch länger fortgesetzt, so bildet sich endlich unter fortdauernder Ammoniakentwickelung Cyanursäure, indem das Ammelid unter Aufnahme der Elemente des Wassers zersetzt wird:



$$\underbrace{C_{12}H_9N_9O_6}_{\text{Ammelid}} + 6\,HO = \underbrace{2\,.\,C_6H_3N_3O_6}_{\text{Cyanursäure}} + 3\,NH_3.$$

Beim Schmelzen des Melams mit Kalihydrat entsteht, unter Entwickelung von Ammoniak, cyansaures Kali.

Mit concentrirter Salzsäure oder mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, liefert das Melam, unter Aufnahme von 4 Aeq. Wasser, 1 Aeq. Ammelin und 1 Aeq. Ammoniak.

Wirkt concentrirte Schwefelsäure auf Melam, so entsteht Ammelid unter Abscheidung von Ammoniak.

Wird das Melam in concentrirter Salpetersäure von 1,49 specif. Gewicht gelöst, und die Lösung alsbald mit Wasser verdünnt, so fällt Ammelid nieder, während salpetersaures Ammelin und salpetersaures Ammoniumoxyd in Lösung bleiben. Wird die Lösung des Melams in Salpetersäure einige Zeit erhitzt, so bildet sich aus dem Melam unter Aufnahme von 12 Aeq. Wasser 2 Aeq. krystallisirte Cyanursäure und 5 Aeq. Ammoniak, welches in salpetersaures Ammoniak umgewandelt ist.

Steigert man bei der trockenen Destillation des Ammoniumrhodanürs die Hitze über den Punkt, wobei das Melam entstehen und bestehen kann, oder erhitzt man das Melam für sich hinreichend stark, so verwandelt es sich unter Verlust von Ammoniak in Mellon (s. d. Art.), welches als ein citronengelbes Pulver zurückbleibt und sich erst bei Rothglühhitze in Cyan und Stickgas zersetzt.

Voelckel's Angaben über die Zersetzungsproducte des Ammoniumrhodanürs weichen von den obigen Resultaten aus Liebig's Untersuchungen sehr bedeutend ab.

Nach Voelckel beginnt die Zersetzung des bei 170° C. schmelzenden Salzes erst bei 205° C. mit Entwickelung von freiem Ammoniak, Kohlensulfid und wenig Schwefelwasserstoff; dies hört bald auf und beginnt erst bei 260° bis 270° C. wieder von Neuem, wo dann Ammoniak, Kohlensulfid, Schwefel, Cyanammonium, Ammoniumsulfhydrat, Kohlensulfid-Ammonium und etwas unverändertes oder vielleicht regenerirtes Ammoniumsulfocyanür die Destillationsproducte bilden. Das letztere Salz lässt sich zuerst aus dem Rückstande durch kaltes Wasser auszie-

hen. Wenn man diesen nun mit Wasser auskocht, so setzt die saure Lösung beim Erkalten einen gelben, in Wasser leichter löslichen, und einen weissen, schwer löslichen Körper ab. Beide sind schwefelhaltig, unlöslich in Aether und Alkohol; doch gestattete ihre geringere Menge keine getrennte Untersuchung. Nach Abscheidung dieser Körper wird die farblose saure Lösung zur Hälfte eingedampft, und das nun abgesetzte weisse Pulver in kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich aus dieser Lösung das Alphensulfid (Alphanwasserstoffsäure) als ein weisses in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter lösliches Pulver ab. Seine empirische Formel ist: $C_5 H_5 N_5 S$; sein Aequivalent wurde nicht bestimmt. Die saure wässerige Lösung desselben giebt mit Silbersalzen einen weissen, in Säuren fast unlöslichen Niederschlag; sie fällt Kupferoxydsalze grünlich weiss, Quecksilberchlorid weiss, Zinkoxydsalze weiss flockig in verdünnten Säuren löslich, Bleisalze gar nicht.

Die vom Alphensulfid abfiltrirte Lösung wird weiter eingedampft, das abgeschiedene weisse Pulver in heissem Wasser aufgelöst und nach der Ausscheidung von etwas Alphensulfid die Flüssigkeit von diesem abgegossen. Das nun abgesetzte weisse Pulver ist Phalensulfid, welches in seinem Verhalten dem vorigen ganz ähnlich ist. Sein Aequivalent ist nicht bestimmt, seine empirische Formel $= C_6 H_6 N_6 S$.

Die noch übrige Mutterlauge scheidet nach weiterem Verdampfen noch etwas Phalensulfid aus, auch etwas Ammoniumsulfocyanür und einen fein krystallinischen Körper. Dieser wird mit Wasser abgespült, gepresst, in siedendem Alkohol gelöst, die erste gelbliche Krystallisation beseitigt, und dann nur die bei freiwilligem Verdampfen des Alkohols sich zuerst ausscheidenden Krystalle gesammelt. Diese mittlere Krystallisation giebt das Phelensulfid, dessen empirische Formel $C_7 H_7 N_7 S$ ist. Seine saure wässerige Lösung verhält sich gegen Metallsalze wie die beiden vorigen, nur werden Zinkoxydsalze nicht davon gefällt.

Bei starkem Erhitzen zersetzen sich jene drei Körper in Ammoniak, Ammoniumsulfhydrat und Schwefel, während ein graugelber Körper zurückbleibt, der erst in der Glühhitze verschwindet. Sie gehen unter Abscheidung von Schwefel in einander über.

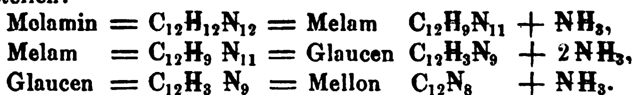
Erhitzt man den Destillationsrückstand eine Zeit lang auf 300° C., wäscht ihn dann mit kaltem Wasser und kocht ihn nun mit reinem Wasser aus, so scheidet sich aus der erkaltenden Lösung, nachdem sie etwas eingekocht ist, ein krystallinisches Gemenge von Phelensulfid mit Argensulfid aus. Nach dem Auspressen zwischen Fliesspapier wird es durch kochenden Alkohol von Phelensulfid und etwas Ammoniumsulfocyanür gereinigt, mit kaltem Alkohol abgespült, ausgepresst, in Wasser gelöst und durch freiwilliges Verdunsten krystallisirt. Seine empirische Formel ist: $C_8 H_8 N_8 S$. Es schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich dann gleich in Ammoniak, Schwefel und Schwefelammonium, wobei ein gelblich grauer Rückstand bleibt, der erst beim Glühen verschwindet. Die saure wässerige Lösung fällt Silbersalze und Quecksilberchlorid weiss, Blei- und Kupferoxydsalze aber nicht.

Bei einer Hitze von 310° bis 320° C. sind die flüchtigen Producte dieselben, wie vorher. Der Rückstand besteht dann aber grösstentheils aus Melamin (s. d. Art.), welches Voelckel Polién nannte. Die Analyse der Chlorwasserstoffverbindung dieser sauerstofffreien Basis ergab Voelckel dasselbe Aequivalent, welches Liebig für das Me-

lamin gefunden hatte; seine Formel ist: $C_6H_6N_6$. In Betreff der Bildung dieses Körpers sagt Voelckel, dass das Argensulfid bei etwas stärkerem Erhitzen Schwefel verliert und in Polién (Melamin) übergeht; an einer anderen Stelle führt er das Polién auch als directes Zersetzungsproduct der Schwefelblausäure auf, die beim Erhitzen die Hälfte ihres Kohlenstoffs mit ihrem sämmtlichen Schwefel als Kohlensulfid verlieren soll. Die Schwefelblausäure soll nämlich heim Erhitzen des Rhodanammonium frei werden und im Rückstand bleiben, während Ammoniak entweicht.

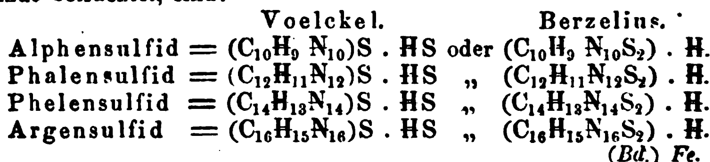
Ueber 320° C. erhitzt liefert das Melamin, nach Voelckel, als letztes festes Zersetzungsproduct, unter Verlust von Ammoniak, Glaucen, dessen Formel = C_4HN_3 ist (oder deren Vielfaches: $C_{12}H_3N_9$?). Durch stärkeres Erhitzen des Glaucens konnte Voelckel kein Mellon erhalten, sondern der Körper zerfiel unmittelbar in Cyan, Blausäure und Stickgas. Auch Laurent und Gerhardt konnten als letztes festes Product keinen wasserstofffreien Körper erhalten, was darin auch seinen Grund zu haben scheint, dass nie reines Mellon zurückbleibt.

Die Entstehung der schwefelfreien festen Zersetzungsproducte findet demnach einfach durch Ausscheidung von Ammoniak aus dem Melamin statt; und die nach einander folgenden Zersetzungen lassen sich so darstellen:



Molamin = $C_{12}H_{12}N_{12}$ = Melam $C_{12}H_9N_{11} + NH_3$,
Melam = $C_{12}H_9N_{11}$ = Glaucen $C_{12}H_3N_9 + 2NH_3$,
Glaucen = $C_{12}H_3N_9$ = Mellon $C_{12}N_8 + NH_3$.

Die von Voelckel erhaltenen schwefelhaltigen Körper, welche er, gleich wie die Sulfocyanwasserstoffsäure (Schwefelblausäure), als Sulfide betrachtet, sind:



	Voelckel.		Berzelius.
Alphensulfid	= $(C_{10}H_9N_{10})S . HS$	oder	$(C_{10}H_9N_{10}S_2) . H$.
Phalensulfid	= $(C_{12}H_{11}N_{12})S . HS$	„	$(C_{12}H_{11}N_{12}S_2) . H$.
Phelensulfid	= $(C_{14}H_{13}N_{14})S . HS$	„	$(C_{14}H_{13}N_{14}S_2) . H$.
Argensulfid	= $(C_{16}H_{15}N_{16})S . HS$	„	$(C_{16}H_{15}N_{16}S_2) . H$.

(Bd.) Fe.

Ammoniumseleniuret, Selenammonium, selenwasserstoffsaures Ammoniak: NH_4Se — AmSe. Weder Ammoniakgas noch flüssiges Ammoniak wirken auf Selen ein; Ammoniakgas und Selenwasserstoff verbinden sich aber leicht mit einander. Bei Anwendung von überschüssigem Ammoniakgas verdichten sich 2 Vol. desselben mit 1 Volum Selenwasserstoffgas zu einer weissen Masse von Einfach-Selenammonium, welches den Geruch nach Ammoniak, und nach Selenwasserstoff zeigt; es löst sich in Wasser, und wird im trockenen wie im gelösten Zustande durch Einwirkung der Luft schnell roth.

Kommt Ammoniakgas mit überschüssigem Selenwasserstoffgas in Berührung, so verbinden sich gleiche Volumina beider Gase zu Selenwasserstoff-Selenammonium: $NH_4Se + HSe$; diese Verbindung ist der vorigen ähnlich, und verhält sich wie diese gegen Wasser und gegen Luft.

Die durch Einwirkung von Luft auf eine der beiden Selenverbindungen entstehende rothe Flüssigkeit, welche auch bei der Destillation von Selenkalium mit Salmiak erhalten wird, enthält wohl ein Mehrfach-Selenammonium, das aber noch nicht in reinem Zustande erhalten ist.

Fe.

Ammoniumsulfhydrat, Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, Zweifach-Hydrothionammoniak: $NH_4S . HS$ oder $AmS + HS$. Ammoniak und Schwefelwasserstoff verbinden sich, wenn beide als trockene Gase zusammentreten, falls sie nicht unter — 10° C. abgekühlt und keinem stärkeren Drucke als dem von einer Atmosphäre ausgesetzt werden, stets nur zu gleichen Volumen mit einander, welches der beiden Gase auch im Ueberschuss vorhanden sein mag. Eine Vereinigung der obigen Gase nach gleichen Volumen entspricht einer Verbindung von 1 Aeq. Ammoniak mit 2 Aeq. Schwefelwasserstoff, wobei also Ammoniumsulfhydrat entsteht.

Um die Verdichtung des entstandenen Sulfhydrats zu befördern, umgiebt man das Gefäss mit Eis. Das Ammoniumsulfhydrat legt sich dann an die Glaswände in zarten farblosen Blättchen an, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unzersetzt sublimiren lassen.

In aufgelöster Form erhält man die Verbindung durch Sättigung einer wässerigen oder weingeistigen Ammoniaklösung mit Schwefelwasserstoff. Die farblose wässerige, allgemein als Reagens angewandte Lösung reagirt alkalisch; sie riecht zugleich nach Ammoniak und nach Schwefelwasserstoff. An der Luft und am Lichte wird sie rasch gelb durch Bildung von Ammoniumpolysulfuret; bei längerer Einwirkung entsteht durch Oxydation unter Entfärbung der Flüssigkeit und Abscheidung von Schwefel unterschwefligsaures Ammoniumoxyd. Sobald diese letztere Verwandlung eingetreten ist, darf die Lösung nicht mehr als Reagens angewandt werden. *(Bd.) Fe.*

Ammonium-Sulfocarbonat s. **Kohlensulfidsalze.**

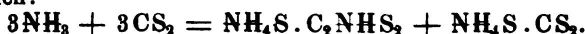
Ammoniumsulfocyanhydrat, Ammoniumrhodanür-Sulfhydrat, Ammonium-Sulfurenat (Berzelius), Zweifach-Schwefeluren-Schwefelammonium (Voelckel), Hydrothionschwefelcyan-Ammonium oder hydrothionschwefelblausaures Ammoniak (Gmelin): $NH_4S.C_2NHS_2$ oder vielleicht $NH_4.$ $CyS_2 + HS$.

Zeise[1]) stellte zuerst dies Salz auf folgende Weise dar: 100 Maass wasserfreier Weingeist werden bei + 10° C. mit trockenem Ammoniakgas gesättigt, dann mit einer Auflösung von 16 Maass Kohlensulfid in 40 Maass wasserfreiem Weingeist versetzt, das luftdicht verschlossene Gefäss gut umgeschüttelt und bei 15° C. eine halbe Stunde lang sich selbst überlassen. Das nun aus der gebräunten Flüssigkeit auskrystallisirte Ammonium-Sulfocarbonat wird durch ein leinenes Tuch rasch abfiltrirt, worauf man die Lösung in einer gut verschlossenen und ganz damit angefüllten Flasche 10 Stunden bei + 15° C. stehen lässt. Sie wird dann auf + 8° C. und endlich auf 0° abgekühlt. Nach 24 Stunden ist das meiste Ammoniumsulfocyanhydrat auskrystallisirt. Die Flüssigkeit wird abgegossen, das Salz einige Male mit eiskaltem Weingeist und zuletzt mit Aether abgespült, wonach es zwischen Fliesspapier ausgepresst und endlich im luftleeren Raume über Chlorcalcium völlig getrocknet wird, weil es sich im feuchten Zustande leicht an der Luft zersetzt. Sollte dem Salz noch Ammonium-Sulfocarbonat bei-

[1]) Schweigger's Journ. Bd. XLI, S. 100 u. 170.

gemengt sein, was man daran erkennt, dass die wässerige Lösung mit Bleisalzen keinen anfänglich weissen Niederschlag von Bleisulfocyanhydrat, sondern sogleich einen rothen Niederschlag liefert, so lässt man es sehr kurze Zeit an der Luft liegen und presst das zerflossene Ammonium-Sulfocarbonat in Fliesspapier ab.

Der Bildungsprocess dieses Salzes und des dabei gleichzeitig entstehenden Ammonium-Sulfocarbonats lässt sich in folgender Gleichung ausdrücken:



$$3NH_3 + 3CS_2 = NH_4S . C_2NHS_2 + NH_4S . CS_2.$$

Das Ammoniumsulfocyanhydrat wird von Berzelius und Voelckel als ein Schwefelsalz betrachtet, aus Schwefelammonium und einem Sulfide, dem Urensulfid (Zweifach-Schwefeluren nach Voelckel), gebildet: $NH_4S . C_2NHS_2$. Zeise betrachtete es als ein dem Ammoniumrhodanür analoges Haloidsalz, worin man sich den Salzbilder als Rhodan, mit Schwefelwasserstoff gepaart, vorstellen kann: $NH_4 . C_2NHS_3 = NH_4 . HS, C_2NS_2$. Laurent giebt ihm die Formel: $NH_3 . C_2NH_2S, S_2$.

Das Ammoniumsulfocyanhydrat krystallisirt in wasserfreien, langen, glänzenden citronengelben Prismen, die bisweilen tiefer orangegelb gefärbt sind, ohne dass eine Verschiedenheit in der Zusammensetzung wahrzunehmen wäre. In Wasser ist es leicht löslich, schwerer in Alkohol und noch weniger in Aether. Gegen Pflanzenfarben verhält es sich neutral. Frisch und trocken ist es geruchlos; an feuchter Luft riecht es nach Schwefelammonium, und es bildet sich dann Ammoniumsulfocyanür. Beim Erhitzen wird es zersetzt; bei 150° C. entweicht Schwefelwasserstoff, Kohlensulfid, Ammoniumsulfocarbonat und Cyanammonium, und es bleibt ein gelber Rückstand, der aus Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel besteht, gegen etwas verdünnte Säuren und Kalilauge sich fast ganz indifferent verhält und erst im Weissglühen bei Luftabschluss theilweise unzersetzt verflüchtigt wird.

In Berührung mit Wasser zersetzt sich das krystallisirte Salz mit der Zeit und zwar bei abgehaltener Luft in Schwefelwasserstoff und Rhodan-Ammonium, bei Luftzutritt erhält man das letztere Salz mit Schwefel gemengt. Säuren scheiden bei mässiger Verdünnung aus der wässerigen Lösung des Ammoniumsulfocyanhydrats nicht Urensulfid, sondern einen schweren, ölartigen, farblosen Körper aus, dessen Zusammensetzung, nach Zeise, $= HC_2NS_2 + HS$ ist; Berzelius und Voelckel betrachten darin das erste Glied nicht, wie Zeise, als Sulfocyanwasserstoff, sondern als Urensulfid. Dieser ölartige Körper (Zeise's Schwefelwasserstoff-Schwefelcyanwasserstoff, Berzelius' und Voelckel's Schwefelwasserstoff-Urensulfid, Gmelin's Hydrothion-Schwefelblausäure) zersetzt sich sehr rasch unter Ausscheidung von Kohlensulfid.

Die Auflösung des Ammoniumsulfocyanhydrats giebt mit den Oxydsalzen von Blei, Quecksilber und Silber weisse Niederschläge, mit Kupferoxydsalzen eine gelbe Fällung; diese Metallsulfocyanhydrate zerfallen aber sehr rasch in schwarzes Schwefelmetall und in freie Rhodanwasserstoffsäure (Schwefelblausäure).

Mit Eisenoxydsalzen erhält man in der Lösung des Ammoniumsulfocyanhydrats einen schwarzen Niederschlag (Eisensulfocyanhydrat?), der sich aber, zumal bei Ueberschuss an saurer Eisenoxydlösung rasch in sich auflösendes Eisenrhodanür und in Hydranzothin zersetzt,

welches sich in weissen Schuppen abscheidet. Nach Zeise[1]), welcher diesen Körper entdeckte, ist die Zusammensetzung desselben entsprechend der Formel: $C_2NH_2S_4$; er nannte ihn Schwefelcyan-Bisulfhydrat oder Doppelt-Schwefelwasserstoff-Schwefelcyan und schrieb deshalb die Formel: $C_2NS_2 . 2HS$. Wenn sich aus der Lösung des Ammoniumsulfocyanhydrats nach dem Zusatz von Eisenchlorid das Hydranzothin abgeschieden hat, so enthält die Flüssigkeit ausser Eisenchlorür und Salmiak noch Ammoniumrhodanür. Der Bildungsprocess des Hydranzothins ergiebt sich demnach aus folgender Gleichung:

$$2 (NH_4S . C_2NHS_2) + Fe_2Cl_3 = NH_4Cl + 2 FeCl + NH_4 . C_2NS_2 + C_2NH_2S_4.$$

Statt des Eisenchlorids kann man sich zur Darstellung dieses Körpers noch besser des Chlorwassers[2]) bedienen; man löst, nach Zeise, das Ammoniumsulfocyanhydrat in 5 bis 6 Thln. Wasser, und setzt sogleich unter häufigem Umschütteln nach und nach Chlorwasser hinzu, bis sich die glänzend weissen Schuppen reichlich abgesetzt haben; die Flüssigkeit wird möglichst rasch decantirt, die abfiltrirte Substanz gleich mit kaltem Wasser abgewaschen, bis das Filtrat durch Eisenchlorid nicht mehr geröthet wird und nicht mehr sauer reagirt, worauf sie unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet wird.

Frisch bereitet und im reinen Zustande ist das Hydranzothin farblos und geruchlos. Es löst sich in Wasser nur wenig auf und giebt mit Eisenchlorid keine Farbenveränderung; beim Kochen mit Wasser zerfällt es in Schwefelcyanwasserstoffsäure, Kohlensulfid, Ammoniak und Schwefel. In wasserfreiem Weingeist löst es sich in der Kälte unzersetzt, nach dem Kochen krystallisirt Schwefel aus, und die Lösung enthält Rhodanwasserstoffsäure. Aether löst noch mehr Hydranzothin auf als Weingeist, und noch reichlicher wird es von Aceton gelöst; aus diesen beiden letzteren Lösungsmitteln krystallisirt beim Verdampfen die Substanz in ziemlich grossen glänzenden Blättern. Wird die Lösung verdampft, so wird ein kleiner Theil zerstört, und die Flüssigkeit reagirt dann mit Eisenoxydsalz auf Schwefelcyanwasserstoff. Schwefelsäure oder Salzsäure wirken nicht stark auf das Schwefelcyanbisulfhydrat; Königswasser zersetzt es beim Erhitzen, dabei verflüchtigt sich eine Schwefelverbindung von eigenthümlichem Geruch.

Hydranzothin in eine wässerige oder weingeistige Lösung von Kali eingetragen, liefert Schwefelkalium und Kaliumrhodanür. Beim Digeriren mit Wasser und Bleioxyd erhält man Schwefelblei und Schwefelcyanblei. Beim Erhitzen in einer Retorte fängt das Doppelt-Schwefelwasserstoff-Schwefelcyan bei + 125° C. an sich zu zersetzen, hierbei entweicht Kohlensulfid und wenig Schwefelwasserstoff; bei 180° C. bildet sich noch ein wenig eines weisslichen Sublimats; der geschmolzene hellgelbe Rückstand giebt dann bei höherer Temperatur ein Sublimat von Kohlensulfuret-Ammonium. *(Bd.) Fe.*

Ammoniumsulfurete. Von bestimmten Verbindungen des Ammoniums mit Schwefel existiren nicht nur die fünf, welche den Schwefelungsstufen des Kaliums entsprechen, worin sich die Aequivalente des Schwefels zum Metall verhalten wie 1, 2, 3, 4 und 5 zu 1,

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXX, S. 292. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVIII, S. 95.

sondern man kennt noch ein sechstes, das Septisulfuret. Zur Darstellung der fünf ersten empfiehlt Berzelius, das der darzustellenden Schwefelungsstufe entsprechende Schwefelkalium mit überschüssigem Salmiak zu mengen und vorsichtig zu sublimiren.

Ammoniumsulfuret, Einfach-Schwefelammonium, Einfach-Hydrothion-Ammoniak: NH_4S oder AmS.

Wenn man bei einer Kälte von — 18° C. 2 Vol. trockenes Ammoniakgas mit 1 Vol. trockenem Schwefelwasserstoffgas zusammenbringt, so verdichten sich die Gase vollständig zu weissem pulverigen Einfach-Schwefelammonium. Es ist jedoch zweckmässig, das Ammoniakgas etwas überschüssig hinzuzubringen (Bineau[1]). — Durch vorsichtige Sublimation eines innigen Gemenges von Salmiak mit Kaliumsulfuret erhält man es nur dann, wenn die Vorlage bis — 18° C. abgekühlt ist. — In wässeriger Lösung erhält man es, wenn man wässeriges Ammoniak in zwei gleiche Theile theilt, die eine Hälfte völlig mit Schwefelwasserstoff sättigt und dann die andere Hälfte zusetzt.

Das trocken dargestellte Sulfuret bildet farblose Krystalle, die stark alkalisch reagiren und sich, sobald die Temperatur bedeutend über — 18° C. steigt, unter Verlust der Hälfte ihres Ammoniaks in Ammoniumsulfhydrat, $NH_4S . HS$, oder $AmS . HS$, (s. S. 749) verwandeln. Diese Zersetzung findet selbst in einer Atmosphäre von Ammoniakgas statt. — Mit den elektronegativen Schwefelmetallen und anderen Sulfiden verbindet es sich als Basis zu zahlreichen Schwefelsalzen.

Ammoniumbisulfuret: NH_4S_2 oder AmS_2. Es ist bisher nur in aufgelöster Form erhalten, durch gelinde Digestion des vorigen in einer verschlossenen Flasche mit Schwefelblumen bis zur Sättigung. Man erhält so eine blassgelbe Lösung, woraus Säuren unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff Schwefel fällen.

Ammoniumtersulfuret ist bis jetzt noch nicht mit Sicherheit in fester Form dargestellt, es soll in fester Form existiren, durch überschüssiges Wasser aber zerlegt werden in sich lösendes Bisulfuret und ungelöst bleibenden Schwefel.

Ammoniumquadrisulfuret, NH_4S_4 oder AmS_4, ward von Fritsche dargestellt, indem er die Mutterlauge, aus welcher sich das Quintisulfuret abgesetzt hatte, abwechselnd mit Schwefelwasserstoffgas und Ammoniakgas sättigte, bis die Flüssigkeit zu einem gelblichen krystallinischen Magma erstarrte; aus der erwärmten Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten das Quadrisulfuret in durchsichtigen schwefelgelben Krystallen, die sich aber nur in der Mutterlauge und in einer Schwefelwasserstoff-Atmosphäre unverändert erhalten. Sie lösen sich schon in wenig Wasser, und die concentrirte Lösung trübt sich bald, während aus der verdünnten Lösung sich sogleich Schwefel abscheidet. Die alkoholische Lösung verändert sich weniger leicht als die wässerige. Bei Zutritt von Luft zersetzt sich die Verbindung im festen wie im gelösten Zustande schnell.

Ammoniumquintisulfuret: NH_4S_5 oder AmS_5. Es ensteht durch Sublimation von Kaliumquintisulfuret mit Chlorammonium. Man erhält es krystallisirt, doch gemengt mit Ammoniumsulfhydrat, wenn man Ammoniakgas mit Schwefeldampf gemengt durch ein glühendes Porcellanrohr leitet. — In schönen Krystallen wird es, nach Fritsche, erhalten,

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXX, p. 261.

wenn man ganz concentrirtes wässeriges Ammoniak mit Schwefelwasserstoff völlig sättigt, dann Schwefelpulver zusetzt und Ammoniak zuleitet, worauf die Lösung wieder mit Schwefelwasserstoff gesättigt wird. Man fährt so abwechselnd fort, bis die Flüssigkeit nach der letzten Sättigung mit Schwefelwasserstoff in der Kälte erstarrt. Durch Erwärmen auf + 40° C. löst man Alles noch einmal auf und lässt dann in einer verschlossenen Flasche langsam erkalten.

Auf diese Weise dargestellt, bildet das Sulfuret orangerothe, vierseitige Prismen, mit schiefer auf die Seitenkante aufgesetzter Endfläche. In Weingeist lösen sie sich anfangs unzersetzt, bald nachher krystallisirt aber Schwefel aus der Lösung. Durch Wasser zerfallen die Krystalle gleich in sich lösendes Bisulfuret und in zähen Schwefel. An der Luft, zumal an feuchter, verlieren die Krystalle Ammoniumsulfhydrat und es bleibt krystallisirter Schwefel, gemengt mit unterschwefligsaurem Ammoniak, zurück. In warmer trockener Luft verliert es Ammoniak und Ammoniumsulfhydrat, wo dann Ammoniumseptisulfuret zurückbleibt; nämlich:



$$6\,NH_4S_5 = 4\,NH_4S_7 + NH_3 + NH_4S\,.\,HS.$$

Ammoniumseptisulfuret: NH_4S_7 oder AmS_7. Man überlässt krystallisirtes Quintisulfuret in einem weiten mit trockener Luft gefüllten Gefässe der freiwilligen Zersetzung, dabei bildet sich an den Wänden des Gefässes ein Beschlag von Ammoniumsulfhydrat, während sich die Masse der Krystalle des Quintisulfurets in ein Aggregat von Krystallen des Septisulfurets verwandelt. Dieselbe Zersetzung erleidet das Quintisulfuret, wenn seine Krystalle durch schwaches Erwärmen noch einmal in ihrer Mutterlauge gelöst werden; beim Erkalten unter einer weiten Glocke krystallisirt dann das Septisulfuret. Es bildet rubinrothe Krystalle, die viel beständiger sind, als die vorigen Sulfurete. Es wird erst bei einer Temperatur über 300° C. zersetzt; von Wasser, selbst von Salzsäure wird es nur langsam zerlegt.

Endlich besteht auch der sogenannte *Spiritus sulphuris seu Liquor Beguini* (*Liquor fumans Boylii*, *Hepar sulphuris volatile*, flüchtige Schwefelleber) wesentlich aus einer concentrirten Lösung verschiedener Ammoniumsulfurete. Der Liquor ward früher durch Destillation von 1 Thl. Schwefel mit 2 Thln. Salmiak und 2 bis 3 Thln. ungelöschtem Kalk erhalten. Hierbei geht, nach Gay-Lussac, zuerst freies Ammoniak, dann Ammoniumsulfhydrat über. Er stellt eine dunkelgelbe Flüssigkeit von durchdringendem hepatischen Geruch dar; sie raucht an der Luft und in Sauerstoff haltenden (nicht in sauerstofffreien) Gasen, besonders das erste Destillat; sie löst noch mehr Schwefel, und wird dadurch ölartig dickflüssig, raucht aber dann nicht mehr an der Luft.

(*Bd.*) *Fe.*

Amniosflüssigkeit[1]).

Der Fötus der Säugethiere und des Menschen ist von einer Membran, der Schafhaut, Amnion, umhüllt,

[1]) Berzelius' Thierchemie IV. Aufl. S. 640. — Wöhler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVIII, S. 98. — Mack, Heller's Arch. f. phys. Chem. 1845, S. 218. Scherer, Siebold und Kölliker's Zeitschr. f. wissenschaftliche Zoologie Bd. I, S. 88. Verhandl. d. phys.- med. Gesellsch. in Würzburg Bd. II, S. 2. — J. Regnauld, Compt. rend. T. XXXI, p. 218 u. Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850 S. 561. — Stas, Compt. rend. T. XXXI, p. 629 u. Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 561. — A. Bernard ebendaselbst. — Schlossberger, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVI, S. 74.

welche dem Körper desselben anfänglich dicht anliegt, sich aber allmälig von demselben entfernt, indem sich zwischen ihm und der Schafhaut eine Flüssigkeit ansammelt, in welcher der Fötus an der Nabelschnur hängend schwimmt. Diese Flüssigkeit ist das sogenannte Fruchtwasser, die Amniosflüssigkeit, *Liquor Amnii.*

Die Amniosflüssigkeit ist schon oft chemisch untersucht worden, unter Anderen von Vauquelin, Bostock, John, Prout, Lassaigne, Fromherz und Gugert, Vogt, Wöhler, Moore, Mack, Scherer, J. Regnauld und Stas, endlich von Schlossberger, allein mit nicht immer übereinstimmendem Erfolge. Der Grund liegt in dem Umstande, dass es sehr schwer hält, sich das Fruchtwasser rein und unvermischt zu verschaffen, da dasselbe fast von vornherein als ein zusammengesetztes Transsudat zu betrachten sein dürfte, theils von der Mutter, resp. der Amnioshaut, theils vom Fötus stammend, und vielleicht selbst zum Theile vom Harn des letzteren herzuleiten.

Die Amniosflüssigkeit des Menschen ist trübe, gelblich bis bräunlich gefärbt, und setzt bei längerem Stehen ein aus weisslichen Flocken bestehendes Sediment ab. Der Geruch ist fade, der Geschmack schwach salzig. Die Reaction neutral bis schwach alkalisch, das specifische Gewicht sehr schwankend (von 1,002 bis 1,028). Unter dem Mikroskop zeigt sie Schleimkugeln, Pflaster- und Flimmerepithelien. Sie coagulirt wenig beim Erhitzen, und bildet beim Abdampfen eine caseïnähnliche Haut; wird vor dem Erwärmen etwas Essigsäure zugesetzt, so fällt das Coagulum stärker aus. Essigsäure allein erzeugt einen im Ueberschuss unlöslichen Niederschlag, wahrscheinlich von der Gegenwart von Schleimstoff herrührend.

Die Bestandtheile der Amniosflüssigkeit, die von allen neueren Beobachtern angeführt werden, sind ausser Wasser: Albumin, ein dem Schleimstoff und Pyin sehr ähnlicher Körper (Scherer), Fette, Extractivstoffe und anorganische Salze. Nach Scherer's Untersuchungen scheint darin Milchsäure und Kreatinin vorzukommen. Unter den anorganischen Salzen wiegen die Chloralkalimetalle vor. Scherer fand Chlornatrium, Ammoniak, aber keine Phosphorsäure und Schwefelsäure, ein anderes Mal eine geringe Menge phosphorsauren Kalks. Auch Mack fand keine Phosphorsäure, aber auch keine Ammoniaksalze, Vogt dagegen Chlornatrium, phosphorsauren Kalk und schwefelsauren Kalk. Harnstoff wurde von Fromherz und Gugert, Wöhler, J. Regnauld gefunden, dagegen von Vogt, Mack und Scherer vergeblich gesucht. Auch Stas scheint darin Harnstoff gefunden zu haben. Die von Fromherz und Gugert als Bestandtheil angegebene Benzoësäure wurde seither nicht mehr gefunden, ebensowenig das von ihnen aufgeführte Schwefelammonium. Der von mehreren Beobachtern angeführte Gehalt an kohlensaurem Ammoniak dürfte von der Umsetzung des Harnstoffs herzuleiten sein. Aus den Angaben erhellt nicht, ob das von Fromherz und Gugert und Mack aufgeführte kohlensaure Natron in der Asche, oder im ursprünglichen Fruchtwasser gefunden wurde. Vogt und Scherer fanden übereinstimmend, dass die Amniosflüssigkeit in den früheren Schwangerschaftsperioden einen bedeutend grösseren Gehalt an gelösten festen Stoffen und namentlich an Albumin zeige, als gegen das Ende der Schwangerschaft. Im fünften Monat fand Scherer 24,16 pr. mille feste Bestandtheile, bei ausgetragenem Kinde aber nur noch 8,52. — Auch die Amniosflüssigkeit von

Thieren ist wiederholt untersucht worden. In dem Fruchtwasser der Kühe fand Prout einmal neben Albumin, anorganischen Salzen und Milchsäure Milchzucker, eine Beobachtung, die um so bemerkenswerther ist, als in neuerer Zeit Bernard die Angabe machte, dass in der Allantois und Amniosflüssigkeit der Kühe, und im Harn des Kuh- und Schaf-Fötus Traubenzucker vorkomme. Stas fand in der Amniosflüssigkeit der Kuh alle Salze des Harns, Albumin, und Fibrin. Dieselbe sei mit Kohlensäure gesättigt, und enthalte zweifach-kohlensaures Kali. Auch Lassaigne giebt unter den Bestandtheilen des Fruchtwassers der Kuh kohlensaure Alkalien an. In der Amniosflüssigkeit der Stuten fand Vogt dieselben Bestandtheile wie in der des Menschen, in der des Huhns Stas saures harnsaures Ammoniak. *G-B.*

Amniossäure, syn. mit Allantoïn (s. d.).

Amoibit, ein zum Nickelglanz (s. d.) gehöriges Mineral, vielleicht damit identisch. *Th. S.*

Amorph, Amorphie, Amorphismus. Unter Amorphie oder Amorphismus versteht man denjenigen Zustand fester Körper, in welchem ihnen nicht nur alle äusserliche mit freiem Auge erkennbare Krystallgestalt abgeht, sondern auch bis auf die kleinsten Theile jede krystallinische Textur, jede irgendwie regelmässige Lagerung der Moleküle. Amorphe Körper zeigen keine doppelte Strahlenbrechung, wie wir sie bei vielen Krystallen beobachten, keinerlei Blätterdurchgang, sind vielmehr nach allen Richtungen gleich leicht oder gleich schwer trennbar, und zeigen keinen körnigen (krystallinischen), sondern dichten oder muscheligen Bruch. Amorphie ist sonach einfach der Gegensatz der Krystallisation. J. v. Fuchs war der Erste, welcher die Aufmerksamkeit der Chemiker und Physiker auf den Amorphismus lenkte, indem er, die Theorie desselben an den Verhältnissen des Opals begründend, die Ansicht, dass alle festen Körper auch krystallinisch seien, zu widerlegen suchte. Fuchs betrachtet die amorphen (oder gestaltlosen im Gegensatz zu den gestalteten, d. h. krystallisirten Körper) als Continua von gleichem Zusammenhange nach allen Richtungen, und nennt sie sehr treffend starre Flüssigkeiten. Beispiele des amorphen Zustandes fester Körper bieten dar: das gemeine Glas, viele Schlacken, Obsidian, Bimsstein, Pechstein, glasartige arsenige Säure, Steinkohle, Erdharze, Harze, Gummi, eiweissartige Körper, viele Niederschläge, vor Allem aber der Opal und die amorphe Kieselerde überhaupt. Marmor dagegen und die gewöhnlichen Kalksteine sind keine amorphen Körper; denn obgleich keine deutliche Krystallgestalt zeigend, haben sie doch einen körnigen Bruch, und bestehen aus einem Aggregat von kleinen unausgebildeten Krystallen.

Der Amorphismus ist keine absolute Eigenschaft der Materie, denn ein und derselbe feste Körper kann unter verschiedenen Umständen bald amorph, bald krystallisirt auftreten. Alle Erscheinungen, welche man bei der Krystallisation beobachtet, beweisen, dass sich die kleinsten Theilchen der Körper nach gewissen Richtungen stärker anziehen, als nach anderen. Werden aber die Theilchen eines sonst krystallisationsfähigen Körpers gehindert, diejenige Lagerung anzunehmen, in welcher sie Krystalle bilden, werden sonach die Richtungen verändert, in wel-

chen sie sich sonst am stärksten anziehen, so zeigen sie jenen Zustand, den man eben den amorphen nennt.

Amorphe Körper können entstehen

1) Auf trockenem Wege, durch Schmelzung. Fuchs nennt diese Bildungsweise Verglasung (*Vitrificatio*) oder Verschlackung. Hieher gehören das gewöhnliche Glas, viele Schlacken, Obsidian, Bimsstein, Pechstein, Perlstein, verglaste Borsäure, Phosphorsäure, arsenige Säure, Boraxglas, Phosphorsalzglas u. s. w. Alle Körper, die nach dem Schmelzen amorph erstarren, zeigen einen zähen Fluss, lassen sich, wenn geschmolzen, in Fäden ziehen, und bleiben nach dem Erkalten gewöhnlich durchsichtig. Wenn eine geschmolzene Masse, während des Schmelzens klar, beim Erkalten trübe oder undurchsichtig wird, so hat man sie in der Regel als krystallisirt zu betrachten (Kalihydrat, Salpeter).

2) Auf nassem Wege: a) Durch Abdampfen der Lösungen. Die Lösungen vieler, namentlich organischer Stoffe, die Auflösungen des Gummis, Leims, Albumins, vieler Harze, — auch die des Wasserglases lassen nach dem Verdampfen des Lösungsmittels die gelösten Stoffe amorph zurück. b) Durch Gerinnung, Coagulation. Einige Körper haben die Eigenschaft, in einem Lösungsmittel gelöst, durch verschiedene Einflüsse, durch die Einwirkung der atmosphärischen Luft, durch Kochen der Lösungen, durch Zusatz von Säuren, Weingeist und anderen Flüssigkeiten, plötzlich unlöslich zu werden, und sich amorph, gewöhnlich flockig oder gallertig auszuscheiden. So scheidet sich das im Blute gelöste Fibrin, wenn das Blut aus der Ader gelassen wird, so das Albumin beim Kochen seiner Lösungen, so das Caseïn auf Zusatz von Essigsäure oder Lab, so das Pectin auf Zusatz von Weingeist ab. Auch die gallertige Ausscheidung der Kieselerde gehört gewissermaassen hieher, und Fuchs betrachtet den Opal als einen durch Coagulation entstandenen Körper. c) Durch Fällung, Präcipitation. Bei der Fällung gewisser Körper aus ihren Lösungen zeigen die gefällten Körper zuweilen krystallinische Beschaffenheit, zuweilen aber erscheinen sie amorph, im feuchten Zustande gallertig, im trockenen pulverig oder erdig und von muscheligem Bruch. (Alaunerde, phosphorsaurer Kalk).

Die Beispiele von Körpern, die bald amorph und bald krystallisirt auftreten, sind ziemlich zahlreich; so erscheint der Kohlenstoff im Diamant krystallisirt, in der gewöhnlichen Kohle und im Russ amorph. So ist der Schwefel krystallisirt dimorph; nachdem er stark erhitzt, und rasch erkaltet ward, ist er amorph, durchscheinend und weich. Auch der Phosphor kann amorph auftreten (rother amorpher Phosphor); die Kieselerde bietet ebenfalls ein Beispiel dar; als Opal vollkommen amorph, ist sie als Quarz, Bergkrystall etc. krystallisirt. Das gewöhnliche Glas ist, wenn man will, ein Prototyp der Amorphie; dasselbe kann aber auch krystallisiren, und bildet dann eine krystallinische Masse, welche nicht mehr durchsichtig, sondern höchstens etwas durchscheinend ist und nun die sogenannten Glassteine oder das Réaumur'sche Porcellan darstellt. Diese Umwandlung des Glases, die Entglasung, kommt bei der Glasfabrikation nicht selten vor, und tritt besonders dann ein, wenn die Glasmasse von complicirter Mischung, und sehr leichtflüssig ist. Die arsenige Säure ist nur im glasartigen Zustande amorph. Wenn man Antimonglanz: krystallisirtes Schwefelantimon, in einem Glasrohr schmilzt, und es mit demselben

schnell in eiskaltes Wasser taucht, so ist es in amorphes Schwefelantimon verwandelt. Schmilzt man letzteres noch einmal, und lässt es langsam erkalten, so wird es wieder krystallinisch. Ein ähnliches Verhalten zeigt der Zinnober, krystallisirtes Schwefelquecksilber, das durch Schmelzen und plötzliches Abkühlen sich in amorphes Schwefelquecksilber verwandeln lässt, den sogenannten Quecksilbermohr, der seinerseits durch Schmelzen und langsames Erkalten wieder in Zinnober übergeht (Fuchs). Aehnliche Uebergänge hat Magnus beim Vesuvian, bei einem grünen Granat vom Wiluifluss und bei einem rothbraunen Granat aus Grönland beobachtet, Rammelsberg beim Axinit. Der Uebergang aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand erfolgt zuweilen von selbst. So ist der geschmolzene Zucker anfangs durchsichtig und von muscheligem Bruch (amorpher Zucker, Gerstenzucker), allmälig wird er aber undurchsichtig (er stirbt ab), erhält ein krystalliniches Gefüge und zeigt Blätterdurchgang. Die glasartige, amorphe arsenige Säure, wie sie bei ihrer Sublimation im Grossen erhalten wird, wird allmälig weiss, undurchsichtig und porzellanartig. Wahrscheinlich findet auch hier ein Uebergang aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand statt. Dieser Uebergang erfolgt sehr allmälig, er kann aber auch plötzlich stattfinden. Die amorphe arsenige Säure scheint sich in verdünnter siedender Salzsäure ohne Veränderung aufzulösen, aber beim Erkalten setzt die Auflösung Krystalle ab, und es zeigt sich im Dunkeln bemerkbarer Lichtschein bei der Bildung eines jeden Krystalles. Dieser Lichtschein ist von dem Uebergange aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand abhängig, denn man bemerkt ihn nicht, wenn man statt der glasigen Säure porcellanartige in Salzsäure auflöst, und in gleicher Weise krystallisiren lässt (H. Rose). Diese Thatsachen scheinen zu beweisen, dass die kleinsten Theilchen fester Körper bis zu einem gewissen Grade beweglich sind, übereinstimmend mit der Ansicht, dass sich die Atome nicht unmittelbar berühren. Für eine solche Beweglichkeit spricht auch die bekannte Erfahrung, dass sehniges, faseriges Schmiede- oder Stabeisen, wenn dasselbe häufigen Schwingungen unterworfen ist, wie die eisernen Tragpfosten bei Hängebrücken, die Axen von Locomotiven und Eisenbahnwagen, — seine Textur ändert, seinen sehnigen faserigen Charakter verliert, und körnig oder sogar blätterig wird. Auch ein gewisser lange und in Absätzen wirkender starker Druck scheint ähnlich zu wirken; man hat nämlich am Harze beobachtet, dass die Glieder aller Kettenseile an den dortigen Schachten an den Stellen, wo zwei Kettenglieder einander berühren, feinkörnige Textur erhalten. Durch diese Aenderung erhält das Eisen eine andere Beschaffenheit, verliert seine Zähigkeit, und wird brüchig. Kann man nun auch diese Veränderung nicht ableiten von einem Uebergange aus dem amorphen in den krystallisirten Zustand, da das ursprüngliche Gefüge des Stabeisens, und je weniger dasselbe mechanischem Drucke ausgesetzt wurde, stets ein mehr oder weniger körniges, daher krystallinisches ist, und dasselbe nach Fuchs ins tesserale System gehört, so ist doch so viel sicher, dass das Stabeisen, welches Fuchs als ein Aggregat von feineren oder gröberen Fasern betrachtet, welche durch Aneinanderreihung von höchst feinen Würfeln gebildet sind, ähnlich dem faserigen Steinsalze, — durch die oben genannten Einflüsse mehr körnig wird, daher eine andere Art von Aggregation annimmt,

was nur unter der Annahme einer gewissen Beweglichkeit der Moleküle denkbar ist. Solches körnig gewordene Stabeisen wird, wie Kohn dargethan hat, weder durch vorsichtiges Ausglühen, noch durch Ueberschmieden, wohl aber durch Schweisshitze wieder zähe, wodurch es übrigens nach der Ansicht von Fuchs amorph wird. Einen noch auffallenderen Beleg für eine gewisse Beweglichkeit der Moleküle starrer Körper findet Fuchs in dem Verhalten des Quecksilberjodids, welches durch blosse Berührung mit den Fingern oder durch Erschütterung rasch aus einer Krystallform in eine andere generisch verschiedene übergeführt wird.

Den Uebergang der Körper aus dem krystallinischen in den amorphen Zustand nennt Fuchs Deformation, jenen aus dem Zustande der Gestaltlosigkeit (Amorphismus) in den der Gestaltung (Krystallisation) Transformation, wozu man wohl auch den Uebergang von einer Krystallform in eine andere rechnen könnte. Amorphe Körper werden krystallinisch, von selbst oder beim langsamen Erkalten aus dem geschmolzenen Zustande, oder endlich durch eine den Schmelzpunkt nicht erreichende Erhitzung. Hierbei zeigen sie, wie Berzelius zuerst beobachtete, lebhaftes, von dem am meisten erhitzten Punkte ausgehendes Erglimmen. Die meisten dieser durch vorsichtiges Erhitzen krystallinisch werdenden Körper sind ursprünglich krystallinisch, werden aber durch Verlust von Wasser, Ammoniak, oder anderen flüchtigen Stoffen amorph, und zeigen dann bei noch stärkerem, nicht bis zum Schmelzen gehendem Erhitzen jenes Erglimmen. Hierher gehören unter anderen Stoffen Zirkonerdehydrat, Titansäurehydrat, Chromoxydhydrat, Eisenoxydhydrat, Euxenit etc.; auch beim Gadolinit scheint ein ähnliches Verhältniss stattzufinden.

Wenn ein und derselbe Körper aus dem amorphen in den krystallinischen Gestaltungszustand übergeht, oder umgekehrt, so verändert er nicht allein seine Form, sondern auch seine Eigenschaften bis zu einem gewissen Grade, so dass bei der Deformation und Transformation das mechanische Moment nicht das einzige sein kann. Im krystallinischen Zustande ist ein und derselbe Körper in der Regel specifisch schwerer, härter, und weniger löslich wie im amorphen Zustande. So giebt Vesuvian, dessen specifisches Gewicht zwischen 3,35 bis 3,45 liegt, geschmolzen ein Glas, dessen specifisches Gewicht 2,975 ist, bei einem grünen Granat vom Wiluifluss zeigte sich das specifische Gewicht nach dem Schmelzen um ein Fünftel geringer, ähnlich verhielt sich ein rothbrauner Granat von Grönland. Das specifische Gewicht des krystallisirten Antimonglanzes ist 4,5 bis 4,7, jenes des amorphen Schwefelantimons 4,15, u. s. w.; so unterscheidet sich der Quarz vom Opal durch ein höheres specifisches Gewicht, weit grössere Härte, und durch sein chemisches Verhalten. Quarzpulver löst sich in siedender Kalilauge nur äusserst schwierig, Opalpulver verschwindet darin nach einigen Minuten; in kalter Kalilauge ist der Quarz gar nicht löslich, während der Opal nach und nach ganz davon aufgelöst wird. Eine auffallende Ausnahme von dieser Regel macht die arsenige Säure, deren specifisches Gewicht beim Uebergang aus dem glasartigen in den krystallinischen Zustand nicht zu-, sondern abnimmt, und zwar von 3,785 auf 3,695; überdies ist die krystallinische, porcellanartige Säure leichter löslich wie die glasartige. Eine weitere Differenz der Eigenschaften der Körper im amorphen und krystallinischen Zustande wäre nach Graham

die, dass sie verschiedene Mengen gebundener Wärme enthielten, und zwar wäre in amorphen Körpern eine grössere Menge gebundener Wärme anzunehmen, wie in krystallisirten. Wenn nämlich zweifach-phosphorsaures und zweifach-arsensaures Natron geschmolzen werden, so erstarrt ersteres glasig amorph, und letzteres krystallinisch, das phosphorsaure Salz entlässt aber beim Erstarren in gleicher Zeit merkbar weniger Wärme als das arsensaure, weil es in dem glasigen Zustande wahrscheinlich einen Antheil seiner latenten Wärme in einer Art Verbindung zurückhält.

Schliesslich muss noch der Ansicht von Fuchs gedacht werden, wonach die Deformation jeder chemischen Synthesis nothwendiger Weise vorangehen müsste. Denn wenn man annimmt, dass bei dem Zustandekommen einer chemischen Verbindung die gestalteten („krystallisirten") Moleküle des einen Körpers an die des anderen ohne Weiteres sich anlegen, so bleibt es geradezu unbegreiflich, wie die gestalteten Moleküle zweier Körper durch Juxtaposition zu einem Producte sich verbinden können, dessen Gestalt mit den Formen jener Moleküle nicht verträglich ist; ebenso unerklärlich bliebe dann die Entstehung von generisch verschiedenen Gestalten bei Vereinigung der nämlichen Substanzen in verschiedenen quantitativen Verhältnissen, und der Dimorphismus. Die Deformation müsste demnach, nach Fuchs, jeder chemischen Verbindung vorangehen, und nur dadurch, dass die Körper durch den Zustand der Gestaltlosigkeit gehen, könnten sie ihre Individualität dem chemischen Producte zum Opfer bringen, und in diesem neue Gestalt und neue Eigenschaften annehmen.

Gegenüber den entwickelten Ansichten über Amorphie hat Frankenheim nachzuweisen versucht, dass mit dem festen Aggregatzustand die Krystallisation stets wesentlich verbunden sei. Ueberall, wo eine Form überhaupt zu erkennen sei, zeige sich krystallinische Structur, und Kugel-, Cylinder- oder Blasenform finde sich an den sogenannten amorphen Körpern niemals. Der muschelige Bruch finde sich auch bei Aggregaten, und auch die für wesentlich gehaltene Eigenthümlichkeit der amorphen Körper, bei dem Erwärmen allmälig flüssig zu werden, zeige sich bei krystallinischen und fehle bei amorphen Substanzen. Auch die am Glase sich darbietenden Erscheinungen würden nach Frankenheim mit der Ansicht übereinstimmen, dass sich das Glas von den Körpern mit zusammengesetztem Gefüge („krystallinischer Textur") nur durch den räumlichen Umfang der Bestandtheile unterscheide, indem diese hier so fein seien, dass das Licht sich ihnen gegenüber wie zu den Rauhheiten der Oberfläche der polirten Körper verhalte. Das Glas möge amorph erscheinen, und alle Eigenschaften eines homogenen Körpers haben, dennoch aber bestehe es aus kleinen krystallinischen Theilen; dasselbe gelte von Fetten und Harzen, von amorph scheinenden pulverigen Niederschlägen u. s. w. — Wir glauben, dass wenn auch ein genaueres Studium gewisser für amorph gehaltener Körper sie als krystallinisch erscheinen lässt, und das auch fernerhin noch der Fall sein wird, immer noch genug übrig bleiben, bei denen eben ein krystallinisches Gefüge weder durch das blosse Auge, noch durch das Mikroskop, noch durch sonst ein Mittel nachgewiesen werden kann, und für solche muss schon aus Zweckmässigkeitsgründen die Bezeichnung amorph beibehalten werden, gleichgültig welche Ansicht man sonst über ihre Textur haben mag, und auch dann wenn man solche Körper mit Fran-

kenheim abnorme nennt. Wir haben gewiss genug Gründe, die Einfachheit unserer sogenannten Elemente zu bezweifeln; sie aber, obgleich es bisher nicht gelungen ist, sie zu zerlegen, alle für zusammengesetzt zu erklären, möchte doch kaum statthaft sein. Wollte man übrigens auch alle Amorphie bei anorganischen Stoffen läugnen, so dürfte sie für viele organische Stoffe, z. B. die Albuminate im geronnenen Zustande, viele Harze und die Gummiarten doch unbestritten bleiben.

In der Mineralogie nennt man amorph jedes Mineral, an welchem man kein Zeichen regelmässiger Form erkennen kann. Es bedeutet hier derb, dicht, compact [1]. *G. B.*

Ampelin, von Laurent in dem durch trockene Destillation mehrerer Sorten bituminösen Schiefers, Ampelits, Alaunschiefers erhaltenen Oele entdeckt. Die in den jüngeren Kalkformationen häufig vorkommenden bituminösen Schiefer geben bei trockener Destillation ein Oel, welches schon bei 86° C. zu sieden beginnt, dessen Siedepunkt aber bis zu 300° C. fast gleichmässig sich fortwährend erhöht. Fractionirte Destillation lieferte kein Oel von constantem Siedepunkt, aber die bei verschiedenen Temperaturen übergehenden Oele enthielten sämmtlich Kohlenstoff und Wasserstoff im Verhältniss gleicher Aequivalente. Wird das zwischen 200° und 280° C. übergehende Oel mit Schwefelsäure geschüttelt, darauf mit Wasser gewaschen und mit sehr verdünnter Kalilauge während 24 Stunden öfter bewegt, die Kalilauge alsdann von dem darüber schwimmenden Oele abgezogen und mit Schwefelsäure übersättigt, so scheidet sich ein Oel ab, welches in dem 20fachen Volumen Wasser mit Zurücklassung eines unlöslichen Brandöls löslich ist. Dies ist das Ampelin. Schwefelsäure, mehrere andere Säuren und Salze, selbst kohlensaure Alkalien machen es in Wasser unlöslich und bewirken die Abscheidung des Ampelins. Es hat die Consistenz eines dünnflüssigen fetten Oeles, ist gelblich, erstarrt selbst bei — 20° C. nicht, ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei der Destillation wird es zerstört, es destillirt ein farbloses Oel und Wasser über und Kohle bleibt zurück. Salpetersäure wirkt unter Bildung von Oxalsäure und einer harzigen Substanz sehr heftig darauf ein. Es soll, nach Laurent, Aehnlichkeit mit Kreosot haben. Die Untersuchung hebt aber keinesweges die Zweifel, ob es nicht ein Gemenge mehrerer mit Kali verbindbarer Oele ist. *(V.) Fe.*

Ampelinsäure, von Laurent durch Destillation der aus dem bituminösen Schiefer erhaltenen Oele mit Salpetersäure dargestellt. Ihre Formel ist $C_{14}H_6O_6$; sie ist also isomer mit der Salicylsäure. Wenn der unter 150° C. übergehende Antheil des durch Destillation aus dem bituminösen Schiefer darstellbaren Oeles mit concentrirter Salpetersäure gekocht wird, so setzt sich aus der abgenommenen sau-

---

[1] Literatur: J. N. v. Fuchs, Bair. Annal. 1833, 51; Schweigg. Journ. Bd. LXVII, S. 417; Pogg. Annal. Bd. XXXI, S. 577; J. N. v. Fuchs, Abhandl. der k. bair. Akad. d. Wiss. II. Cl. VII. 1. Abth.; ferner Dingler's Pol. J. Bd. CXXIV, S. 346. Annal. d. Chem. u. Ph. Bd. LXXXIV, S. 257. Jahresber. von Liebig u. Kopp. 1852, S. 397. Pharm. Centralbl. 1852, S. 497. — Magnus, Pogg. Annal. Bd. XX, S. 477; Bd. XXI, S. 50; Bd. XXII, S. 391. — Rammelsberg, Pogg. Annal. Bd. L, S. 363. — H. Rose, Pogg. Annal. Bd, XXXV, S. 481. — Graham, Lehrb. d. Chem. übers. v. Otto. — Frankenheim, Krystallisation und Amorphie Breslau 1852; daraus Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIV, S. 437.; Pharm. Centralbl. 1852, S. 186; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1851, S. 11.

ren Flüssigkeit beim Abdampfen zuerst etwas Pikrinsäure und eine fremde flockige Masse ab; die Mutterlauge wird nun mit Ammoniak gesättigt, und nach dem Abdampfen zur Trockne mit Alkohol behandelt, wobei ampelinsaures Ammoniak sich löst, das pikrinsaure Salz aber grösstentheils ungelöst zurückbleibt; durch Eindampfen der Lösung und nochmalige Behandlung mit Alkohol wird das erstere Salz rein erhalten. Aus dem trockenen Salz in Wasser gelöst, wird auf Zusatz von Salpetersäure die Ampelinsäure in Flocken gefällt.

Die Ampelinsäure ist farblos, ohne Geruch, schmilzt erst über 260° C., sublimirt in mikroskopischen Nadeln, ist unlöslich in kaltem, schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, aus welchen letzteren Lösungen sie sich als ein kaum krystallinisches Pulver abscheidet. Sie wird von heisser concentrirter Schwefelsäure aufgenommen und durch Wasser daraus unverändert gefällt. Auf glühende Kohlen geworfen, sublimirt ein Theil, ein anderer verbrennt unter Verbreitung eines Geruches, der anzeigt, dass durch die Einwirkung der Salpetersäure eine stickstoffhaltige Säure entstanden ist. Mit den Alkalien bildet sie leicht lösliche Salze, diese werden durch Chlorcalcium und Bleisalze weiss, durch Nickeloxydulsalz grünlich, durch Kupferoxydsalz bläulich grün gefällt; sie werden aber nicht durch die Barytsalze, Strontiansalz, Manganoxydulsalz oder Quecksilbersalze gefällt.
(*V.*) *Fe.*

Amphibole }
Amphibole, grüner } s. Hornblende.

Amphide s. Amphigenstoffe.

Amphidsalze s. Amphotere Salze.

Amphigen, Amphigenspath syn. für Leucit.

Amphigenstoffe, Amphogenstoffe, Amphide (*Corpora amphigenia s. amphogenia*), doppelartige Stoffe, nennt Berzelius den Sauerstoff, Schwefel, das Selen und Tellur, weil diese Körper sowohl Basen als Säuren bilden können. Mit demselben Recht könnten aber auch Chlor und die anderen Halogene hierher gezählt werden, da manche Chloride basischer, andere saurer Natur sind.

Amphilogit s. Didrimit.

Amphodelith (von ἄμφω, zweifach, doppelt, und ὄδελος, Spiess, in Bezug auf seine doppelt pyramidale Gestalt) nannte Nordenskjöld ein im Kalkbruche von Lojo in Finnland vorkommendes, zur Familie des Feldspaths gehöriges Silicat. In chemischer Beziehung steht der Amphodelit sehr nahe dem Polyargit (s. d.), Rosit und Nephelin. Allen diesen Mineralien scheint die mineralogische Formel $(2RO) . SiO_3 + 2(R_2O_3 . SiO_3)$ zuzukommen, und ihre chemische Verschiedenheit hauptsächlich nur in der verschiedenen Beschaffenheit des Gliedes (RO) zu liegen. (RO) enthält nämlich

im Amphodelit:	CaO, MgO, HO,
im Polyargit:	CaO, KO, HO,
in Rosit:	CaO, MgO, KO, HO,
im Nephelin:	NaO, KO, HO.

Der Wassergehalt in diesen Mineralien variirt von 0,60 bis 6,53 Proc. Polyargit und Rosit scheinen einander auch in morphologischer Hinsicht sehr nahe zu stehen und dürften wohl zu einer Species zu vereinigen sein. Der Amphodelith dagegen hat eine triklinoëdrische Form, sehr ähnlich der des Anorthit, dessen mineralogische Formel, $(3 RO) . SiO_3 + 3 (R_2O_3 . SiO_3)$, symmetrische Verhältnisse mit der Amphodelith-Formel blicken lässt. Nephelin, durch seinen beträchtlichen Natrongehalt charakterisirt, besitzt eine hexagonale Krystallform (vergl. Oligoklas, erste Aufl. Bd. V, S. 673). *Th. S.*

Amphoter nennt Berzelius diejenigen Körper, namentlich die Oxyde, welche in einzelnen Verbindungen als Basen oder elektropositiver Bestandtheil, in anderen als Säure oder elektronegativer Bestandtheil auftreten; so verhält sich die Thonerde z. B. in den gewöhnlichen Thonerdesalzen als Base, in Chromeisenstein, den Spinellen und den anderen Aluminaten kann man sie als Säure betrachten. Aehnlich verhalten sich Eisenoxyd, Titansäure u. a. m.

Amphoter werden auch wohl noch allgemeiner die indifferenten Körper, welche weder bestimmte saure noch basische Eigenschaften haben, wie Kohlenoxyd, Gummi, Zucker u. a. m., genannt.

Amphotere Salze[1] **oder Amphidsalze.** So bezeichnet Berzelius die Sauerstoffsalze, die Schwefelsalze, Selensalze und Tellursalze; Verbindungen, welche aus drei Grundstoffen bestehen, von denen der eine Sauerstoff, Schwefel, Selen oder Tellur ist. Darnach kann man den Ausdruck einfacher deuten als die Verbindung zweier elektrisch entgegengesetzter Oxyde, Sulfide, Selenide oder Telluride. Berzelius bezeichnet diese Salze als amphotere gegenüber den Haloidsalzen, welche nur aus zwei Elementen bestehen (s. Haloidsalze und Salze).

Amygdalin. Dieser indifferente krystallisirbare Körper hat die Formel: $C_{40} H_{27} NO_{22} + 6 HO$. Er ist (1830) von Robiquet und Bourtron-Charlard[2]) in den bitteren Mandeln entdeckt, und sie fanden, dass wenn dieser Körper aus den bitteren Mandeln ausgezogen ist, aus dem Rückstand weder Bittermandelöl noch Blausäure erhalten werden könne. Liebig und Wöhler[3]) bestimmten zuerst die Zusammensetzung des Amygdalins, und zeigten durch eine genauere Untersuchung des vorher kaum gekannten Körpers die näheren Umstände der merkwürdigen Metamorphosen, welche er zu erleiden fähig ist. Das Amygdalin ist bis jetzt nur aus den bitteren Mandeln dargestellt; es ist wahrscheinlich in den Kirschlorbeerblättern (von *Prunus laurocerasus*), sowie in den Kernen der Pfirsiche, der Aprikosen u. s. w. enthalten, insofern diese Körper bei der Destillation mit Wasser die Zersetzungsproducte des Amygdalins, Bittermandelöl und Blausäure, geben. Aus dem gleichen Grunde schliesst Wicke[4]), dass das Amygdalin sehr verbreitet in vielen Pomaceen und manchen Amygdaleen vorkomme, namentlich in den Knospen, den jungen Trieben und in der Rinde, seltener in den Blättern und den Blüthen derselben; so soll es namentlich sich in allen Theilen von *Prunus padus* finden, dann in *Sorbus aucuparia*,

---

[1]) Berzelius' Lehrb. d. Chem. 5. Aufl. Bd. III, S. 3. — [2]) Annal. de chim. et phys. [2.] T. XLIV, p. 352. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXII, S. 1. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIX, S. 79 u. Bd. LXXXI, S. 241.

S. hybrida und *S. tormentalis* u. m. a. Pflanzen dieser Familie; von *Crataegus oxyacantha* und von *Prunus domestica* gaben die jungen Triebe nur ganz im Anfang der Vegetation Spuren Blausäure; später zeigte sich nichts mehr. Bei der Destillation der verschiedenen Theile von *Pyrus malus*, *Prunus cerasus* und *Pr. mahaleb* ward keine Blausäure oder Oel erhalten. Nach seinen Versuchen schliesst Wicke, dass das Amygdalin sich im Herbst in der Rinde und den Knospen in grösserer Menge ablagere, im Frühjahr aber bei fortschreitender Vegetation allmälig verschwinde.

Zur Darstellung von Amygdalin benutzt man bittere Mandeln; diese werden zuerst in ein gröbliches Pulver verwandelt, und dann bei gelinder Wärme ausgepresst, um das fette Oel möglichst vollständig zu entfernen. Die gut ausgepresste Mandelkleie wird dann einige Mal mit kochendem Alkohol von 90 Proc. bis 95 Proc. extrahirt, die Flüssigkeit durch Leinwand geseiht, und der Rückstand gut abgepresst. Die so erhaltene durch feinvertheiltes fettes Oel trübe Flüssigkeit bleibt einige Tage stehen, wobei sie sich durch Abscheidung des Fettes klärt, sie wird von dem Oel abgegossen, und dann erhitzt und filtrirt. Man destillirt nun von der Lösung etwa $^5/_6$ des Alkohols ab, und mischt dann die rückständige Flüssigkeit mit der Hälfte ihres Volums Aether, wodurch alles Amygdalin niedergeschlagen wird. Der unreine Niederschlag wird abfiltrirt, und nach dem Abtropfen zwischen Fliesspapier möglichst stark abgepresst, um eine grosse Quantität fetten Oels, das dem Amygdalin hartnäckig anhängt, zu entfernen, was aber doch nur unvollständig gelingt. Der gepresste Rückstand wird dann noch durch Schütteln in einer Flasche in Aether vertheilt, abfiltrirt, und mit Aether abgewaschen, so lange dieser noch Oel aufnimmt, was man leicht an der zurückbleibenden Oelhaut erkennt, wenn man einen Tropfen des Aethers auf Wasser verdampfen lässt. Um das Amygdalin ganz rein zu erhalten, wird es endlich in starkem siedenden Alkohol gelöst, woraus es beim Erkalten fast vollständig krystallisirt. Aus 1000 Thln. bitteren Mandeln werden 15 (Liebig und Wöhler) bis 28 Thle. (Bette [1]) krystallisirtes Amygdalin erhalten.

Das Amygdalin krystallisirt aus Alkohol in blendendweissen perlmutterglänzenden Schüppchen, welche kein Krystallwasser enthalten.

Aus einer wässerigen bei 40°C. gesättigten Lösung scheidet es sich in farblosen durchsichtigen prismatischen Krystallen ab, welche 6 Aeq. (10,5 Proc.) Krystallwasser enthalten.

Das Amygdalin ist leicht in Wasser löslich, die Lösung reagirt durchaus neutral, schmeckt schwach bitterlich und polarisirt das Licht nach links (Bouchardat [2]); (nach Biot'scher Bezeichnung $[\alpha] = -35{,}5$). In Alkohol löst es sich weniger leicht, 94procentiger Alkohol löst nur $^1/_{240}$; die gesättigte wässerige Lösung wird daher durch Alkohol gefällt. In Aether ist es unlöslich.

Trotz der Leichtigkeit, mit der es in gewissen Fällen bei der Zersetzung Blausäure giebt, wirkte es bei Versuchen von Wöhler und Frerichs [3]) an Hunden in mässigen Dosen nicht giftig, im Harn zeigte sich weder Amygdalin noch Hippursäure; nur in zwei Fällen bei stärkeren Dosen zeigten sich Erscheinungen einer verlangsamten Blausäure-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXX, S. 211. — [2]) Compt. rend. de l'acad. T. XIX, p. 1174. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 355.

vergiftung, wobei der Geruch nach Blausäure auch im Athem der Thiere erkennbar war.

Die Lösung des Amygdalins wird nicht durch irgend ein Metallsalz gefällt; es verbindet sich weder mit Säuren noch mit Basen, wird aber dadurch leicht zersetzt.

Eine Lösung von Amygdalin in rauchender Salzsäure färbt sich bald gelb und braun, und beim Erwärmen scheidet sich ein schwarzbrauner Huminkörper ab; die davon abfiltrirte braune Flüssigkeit giebt beim Abdampfen ein syrupförmiges braunes Gemenge von Huminsäure, Salmiak und Mandelsäure (Wöhler[1]).

Wird Amygdalin mit Salpetersäure destillirt, so bildet sich Ammoniak, Ameisensäure, Benzoësäure und Bittermandelöl. Beim Erwärmen mit Quecksilberoxyd oder Manganhyperoxyd und verdünnter Schwefelsäure findet eine heftige Zersetzung statt, bei welcher sich neben etwas Ammoniak, Ameisensäure, Kohlensäure, etwas Benzoësäure, vorzugsweise aber Bittermandelöl bilden.

Uebermangansaures Kali wird durch Amygdalin schon in der Kälte reducirt; beim Erwärmen entwickelt sich Ammoniak, und die Lösung enthält dann Benzoësäure.

Wenn das Amygdalin längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure gekocht wird, so entwickelt sich wenig Ameisensäure und Bittermandelöl, welches letztere beim Sättigen der Flüssigkeit mit Kali sich in grösserer Menge abscheidet. Wird die saure Flüssigkeit statt mit Kali mit kohlensaurem Baryt gesättigt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche Kupfersalze reducirt, und beim Abdampfen einen unkrystallisirbaren Salzrückstand giebt (Chiozza).

In concentrirter Schwefelsäure löst das Amygdalin sich mit purpurrother Farbe, die Lösung schwärzt sich schnell in der Wärme. Beim Kochen mit wässerigen Alkalien wird das Amygdalin zersetzt, indem sich aller Stickstoff als Ammoniak entwickelt, während eine eigenthümliche Säure, die Amygdalinsäure (s. d.), entsteht.

Mit wasserfreiem Baryt zusammengerieben zeigt sich beim schwachen Erwärmen eine heftige Reaction, wobei sich neben Ammoniak dicke weisse Dämpfe entwickeln, welche durch Verdichtung ein farbloses Oel geben, dessen Geruch verschieden von dem des Bittermandelöls ist.

Die merkwürdigste Metamorphose des Amygdalins bewirkt das Emulsin, welches in den bitteren wie in den süssen Mandeln vorkommt. Werden 10 Thle. Amygdalin in 100 Thln. Wasser gelöst mit 1 Theil Emulsin (s. d.) in 10 Thln. Wasser gelöst, oder mit einer Emulsion von süssen Mandeln vermischt, so geht augenblicklich eine Zersetzung des Amygdalins vor sich; war die Flüssigkeit anfangs klar, so wird sie schnell bei reflectirtem Licht opalisirend, und zeigt jetzt den Geruch nach Bittermandelöl. Bei der Destillation der Flüssigkeit geht mit dem Wasser Blausäure und Bittermandelöl über, und der durch Coagulation des Mandeleiweisses trübe Rückstand giebt abgedampft eine süsse Flüssigkeit, welche krystallisirbaren Zucker enthält; wird dieser durch Gährung gestört, so bleibt eine Säure zurück, die nicht flüchtig ist; der Zusammensetzung des Amygdalins nach könnte sich hier vielleicht Ameisensäure gebildet haben; diese mag nun bei der

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI, S. 238.

Gährung selbst zersetzt oder durch Einwirkung von Emulsin sonst verändert sein.

In den bitteren Mandeln ist nun Emulsin neben Amygdalin und fettem Oel enthalten; im normalen Zustande findet hier die Zersetzung des Amygdalins nicht statt, so wenig wie die des Zuckers in den frischen Weinbeeren. Werden die Mandeln durch Trocknen wasserfrei gemacht, so ist die Möglichkeit der Zersetzung des Amygdalins ausgeschlossen.

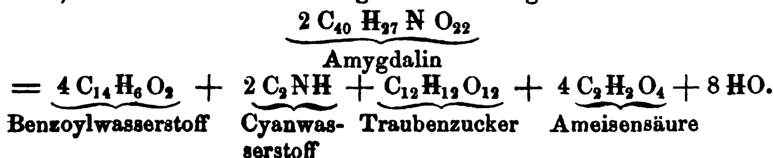
Das Amygdalin ist das Material, aus welchem zunächst das Bittermandelöl und Blausäure entstehen. Wird den bitteren Mandeln durch kochenden Weingeist das Amygdalin entzogen, so geben sie jetzt eben so wenig die genannten Zersetzungsproducte, wie die süssen Mandeln, welche an und für sich kein Amygdalin enthalten.

Das Emulsin, welches sich in den süssen wie in den bitteren Mandeln findet, bewirkt die Umwandlung des Amygdalins nur im frischen und gelösten Zustande. Ist es durch Kochen zuvor coagulirt, so verhält es sich durchaus unwirksam. Ebenso indifferent verhält sich das Emulsin der mit kochendem Alkohol behandelten süssen oder bitteren Mandeln. Doch ist aus Versuchen von Liebig und Wöhler bewiesen, dass der Weingeist hier nicht etwa sonst einen Körper ausziehe, von dem die Zersetzung des Amygdalins bedingt werde. Demnach ist unzweifelhaft, dass nur die in kaltem Wasser lösliche, beim Erhitzen gerinnende Substanz der Mandeln, das Emulsin, die Umwandlung des Amygdalins in Bittermandelöl und Blausäure zu bewirken im Stande sei. Alle bis jetzt untersuchten Pflanzensäfte, welche andere Arten von Pflanzeneiweiss enthalten, sind auch unter sonst günstigen Verhältnissen ohne alle Wirkung auf Amygdalin.

Die dritte Rolle kommt dem Wasser zu, in Bezug auf Quantität und Temperatur; es kann nicht durch Alkohol oder Aether ersetzt werden, denn diese heben sogleich die Wirkung des Emulsins auf; am schnellsten tritt die Zersetzung in wässeriger Lösung bei mittlerer Temperatur von etwa 20° bis 30° C. ein, um so langsamer je niedriger die Temperatur, kochendes Wasser macht das Emulsin sogleich und bleibend indifferent. Die vollständige Zersetzung des Amygdalins ist namentlich abhängig von der Menge des Wassers; diese muss hinreichend sein, um das entstehende Bittermandelöl aufzulösen; wendet man weniger Wasser an, so bleibt ein verhältnissmässiger Antheil Amygdalin unzersetzt.

Hiernach ist die Wirkung des Emulsins auf das Amygdalin durchaus ähnlich der der gewöhnlichen Hefe auf den Zucker bei der Alkoholgährung, durch welche Vergleichung allerdings keine bestimmte Erklärung des letzten Grundes dieser Erscheinung gegeben ist. Wir haben hier also eine Art Gährungsprocess, bei welcher Emulsin das Ferment, und Amygdalin der gährungsfähige Körper ist, daher man diese Zersetzung auch als Bittermandelölgährung bezeichnet hat.

Die Art, wie sich die angegebenen Producte aus dem Amygdalin bilden, lässt sich etwa durch folgende Gleichung anschaulich machen:



$$\underbrace{2\,C_{40}\,H_{27}\,N\,O_{22}}_{\text{Amygdalin}}$$

$$= \underbrace{4\,C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylwasserstoff}} + \underbrace{2\,C_2NH}_{\text{Cyanwasserstoff}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Traubenzucker}} + 4\,\underbrace{C_2H_2O_4}_{\text{Ameisensäure}} + 8\,HO.$$

Es ist nun allerdings noch nicht entschieden, ob die Zersetzung quantitativ in den angegebenen Verhältnissen vor sich geht; nach Liebig und Wöhler bildet sich mehr Zucker, als dieser Formel entsprechen würde, zum Theil vielleicht aus einer anderen Quelle herrührend; die Ameisensäure ist allerdings auch noch nicht direct nachgewiesen, und ungewiss ob sie sich überhaupt bildet. Wenn man daher von der Ameisensäure absehen will, so kann die Zersetzung auch in folgender Weise vor sich gehen:



$$\underbrace{C_{40}H_{27}NO_{22}}_{\text{Amygdalin}} = \underbrace{C_{14}H_6O_2}_{\text{Benzoylwasserstoff}} + C_2NH + \underbrace{2\,.\,C_{12}H_{10}O_{10}}_{\text{Zucker.}}$$

Jedenfalls ist das Amygdalin eine gepaarte Verbindung, ein sogenanntes Kohlehydrat enthaltend; ob es aber Bittermandelöl fertig gebildet enthält, oder eine andere Benzoylverbindung, welche beim Zerfallen sich erst in Benzoylwasserstoff umwandelt, müssen weitere Untersuchungen entscheiden. Man kann es nach der letzten Formel als eine gepaarte Verbindung von Benzoylwasserstoff ($C_{14}H_6O_2$) mit Cyanwasserstoff und $C_{12}H_{10}O_{10}$ ansehen. Man kann es weiter auch als gepaart aus dem Cyan des Benzoyls ($C_{14}H_5$) mit dem Kohlehydrat $C_{12}H_{11}O_{11}$ ansehen: $C_{40}H_{27}NO_{22} = (C_{14}H_5\,.\,C_2N) + 2\,.\,C_{12}H_{11}O_{11}$ (Wöhler). Welche Zusammensetzung die richtigere ist, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

Aus dem Vorhergehenden geht hervor, dass, um aus bitteren Mandeln die grösste Menge von Oel zu erhalten, es am zweckmässigsten sein muss, die zerstossenen Mandeln mit der hinreichenden Menge kaltem Wasser angerührt einige Tage stehen zu lassen, und dann erst zu destilliren. Werden die Mandeln mit kochendem Wasser angerührt, so liefern sie nicht die geringste Menge Oel. Liebig und Wöhler haben darauf aufmerksam gemacht, dass sich mit Hülfe und durch Zerlegung des Amygdalins eine Flüssigkeit von constantem Gehalt an Bittermandelöl und namentlich an Blausäure darstellen lässt. Da 1 Aeq. Amygdalin jedenfalls 1 Aeq. Blausäure giebt, so entsprechen 17 Gran Amygdalin 1 Gran wasserfreier Blausäure; oder 34 Gran Amygdalin mit 66 Gran Mandelemulsion vermischt, geben eine Flüssigkeit, welche 2 Procent wasserfreie Blausäure enthält, das ist die Stärke der wässerigen Blausäure vieler Pharmakopöen, namentlich der preussischen, u. a. Dann entspricht $^1/_3$ Gran Amygdalin 1 Gran wässeriger Blausäure von der bestimmten Stärke; in einer Auflösung von 1 Gran Amygdalin z. B. in 3 Unzen Mandelemulsion enthält jede Unze Flüssigkeit 1 Gran wässeriger Blausäure von der erforderten Stärke. Weiter kann das Amygdalin mit etwas Mandelemulsion versetzt zweckmässig benutzt werden, um Bittermandelwasser oder Kirschlorbeerwasser zu ersetzen, da diese Wässer so wechselnd in ihrer Zusammensetzung sind; 17 Gran Amygdalin mit Mandelemulsion und Wasser auf 2 Unzen Flüssigkeit verdünnt entsprechen z. B. dem concentrirten Bittermandelwasser, welches $^1/_2$ Gran wasserfreier Blausäure in 1 Unze Flüssigkeit enthalten soll.

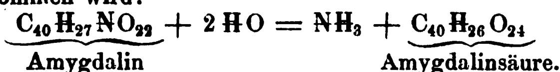
Fe.

Amygdalinsäure. Dieses Zersetzungsproduct des Amygdalins ist (1837) von Liebig und Wöhler [1]) entdeckt; seine Formel ist $C_{40}H_{26}O_{24}$. Die Säure bildet sich durch Zersetzung des Amygdalins bei Einwirkung wässeriger kaustischer Alkalien, indem dadurch aller Stick-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXII, S. 11.

stoff in der Form von Ammoniak abgeschieden und gleichzeitig Wasser aufgenommen wird:



$$\underbrace{C_{40}H_{27}NO_{22}}_{\text{Amygdalin}} + 2\,HO = NH_3 + \underbrace{C_{40}H_{26}O_{24}}_{\text{Amygdalinsäure.}}$$

Zur Darstellung der Säure wendet man am besten Barytwasser an; das Amygdalin löst sich schon in der Kälte darin auf, beim Kochen damit entwickelt sich Ammoniak. Wenn bei fortgesetztem Erhitzen der alkalischen Flüssigkeit kein Ammoniak mehr entweicht, so wird der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt; das Filtrat enthält dann amygdalinsauren Baryt, der durch vorsichtig hinzugesetzte Schwefelsäure zersetzt wird; die so in Lösung erhaltene Amygdalinsäure ist schwach sauer; in gelinder Wärme eingetrocknet, giebt sie einen Syrup, der endlich zu einer gummiartigen Masse abdampft, welche bei längerem Stehen an einem warmen Ort Zeichen von anfangender Krystallisation zeigt.

Die Amygdalinsäure zieht an der Luft begierig Feuchtigkeit an, sie löst sich leicht in Wasser, die Lösung hat einen schwach sauren Geschmack, und polarisirt nach links ($[\alpha] = -40,19$ Bourchardat). Alkohol von 94^0 löst die Säure in der Kälte nicht, in der Siedhitze sehr wenig, auch in Aether ist sie unlöslich.

Beim Erwärmen der Säure mit Manganhyperoxyd und verdünnter Schwefelsäure zerfällt sie leicht in Kohlensäure, Ameisensäure und Benzoylwasserstoff. Bei der Bildung der Amygdalinsäure aus dem Amygdalin zerfällt daher die Cyanwasserstoffsäure oder das Cyanbenzoyl unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Ammoniak, welches entweicht, in Ameisensäure und Benzoylwasserstoff, welche, mit dem Kohlehydrat gepaart, die Amygdalinsäure bilden. *(J. L.) Fe.*

Amygdalinsaure Salze. Die bis jetzt dargestellten Salze der Amygdalinsäure werden am leichtesten durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes mit den entsprechenden schwefelsauren Salzen dargestellt. Die Säure verbindet sich mit den Basen, ohne dass dabei Hydratwasser aus derselben abgeschieden wird. Die Salze sind nicht krystallisirbar, die neutralen Salze sind alle löslich; ein basisches Bleisalz ist unlöslich. Das Silbersalz ist nicht dargestellt, indem es sogleich reducirt wird.

Amygdalinsaures Aethyloxyd. Wenn in ein breiartiges Gemenge von Amygdalin mit starkem Alkohol Salzsäuregas geleitet wird, so erhitzt sich die Masse, und das Amygdalin verschwindet. Aus der schwach bräunlichen Flüssigkeit scheidet sich schon beim Stehen Chlorammonium ab; beim Mischen mit vielem Aether setzt sich eine saure wässerige Flüssigkeit ab, welche Chlorammonium, aber keinen Zucker enthält. Wird aus der ätherischen Flüssigkeit der Aether abdestillirt, so bleibt eine braune Substanz von Syrupsconsistenz zurück, die in Wasser zu Boden sinkt; sie schmeckt bitter, löst sich in ziemlicher Menge in Wasser, besonders in der Wärme, wobei sie sich aber zersetzt. Sie lässt sich nicht oder nur wenig ohne Zersetzung verflüchtigen. Wöhler hält diesen Körper, den er nicht weiter untersuchte, seiner Entstehung nach für amygdalinsaures Aethyloxyd, da bei seiner Bildung aus dem Amygdalin kein Zucker oder Huminkörper gebildet ward.

Amygdalinsaurer Baryt, $BaO . C_{40}H_{26}O_{24}$, wird direct aus

dem Amygdalin dargestellt, indem man dasselbe mit Barytwasser kocht, so lange sich noch Ammoniak entwickelt; nachdem durch Kohlensäure aller überschüssige Baryt abgeschieden ist, wird das Filtrat abgedampft. Es bleibt beim Trocknen ein wasserhaltendes Salz als eine durchsichtige gummiartige rissige Masse zurück, welche bei 170°C. etwas Wasser verliert, und dadurch weiss und porcellanartig wird. Das Salz kann bis auf 180° bis 190°C. erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen. Trocken hat es die angegebene Zusammensetzung.

Amygdalinsaures Bleioxyd, basisches, wird als weisser Niederschlag erhalten beim Fällen von amygdalinsaurem Baryt mit essigsaurem Bleioxyd, dem Ammoniak zugesetzt ist. Es ist ein wenig in Wasser löslich.

Amygdalinsaurer Kalk ist eine gummiartige Masse.

Amygdalinsaures Zinkoxyd ist gummiartig. *Fe.*

Amyl[1]), Alkoholradical, zuerst dargestellt von Frankland (1850). Formel: $C_{10}H_{11}$ oder $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}$. Das Amyl lässt sich in entsprechender Weise wie das Aethyl, entweder aus der Jodverbindung durch Einwirkung von Metallen (Frankland), oder aus der Capronsäure durch Elektrolyse (Brazier und Gossleth) darstellen.

Da das Jodamyl schwieriger als das Jodäthyl von Zink angegriffen wird (vielleicht weil das Jodzink darin weniger löslich ist), so fand Frankland es für zweckmässig, Zinkamalgam zur Abscheidung des Jods anzuwenden. Er wandte starke Glasröhren von $^3/_4$ Zoll Durchmesser und 14 Zoll Länge an, deren eines Ende zugeschmolzen, und deren anderes Ende in eine 3 Zoll lange und $^3/_8$ Zoll weite Verlängerung ausgezogen wurde. In jede Röhre brachte er hierauf eine 1,5 Zoll hohe Schicht von teigartigem Zinkamalgam, worüber eine 2 Zoll hohe Lage von granulirtem Zink gebracht wurde, welche später sich allmälig in dem Quecksilber löste; es wurde nun $^3/_4$ bis 1 Unze Jodamyl hineingebracht und hierauf die Röhre in eine feine Spitze ausgezogen, welche, nachdem die Flüssigkeit einen Augenblick zum Austreiben der Luft zum Sieden erhitzt war, mit dem Löthrohr zugeschmolzen wurde. Die Röhre wurde etwa 3 Zoll tief in ein Oelbad getaucht, welches auf 160° bis 180° C. erhitzt war, worin sie einige Stunden verblieb. Nach dem Erhitzen wurde die Röhre an dem ausgezogenen Theil abgeschnitten, und 1 bis $1^1/_2$ Grm. Kalium eingebracht, worauf sie abermals zugeschmolzen und noch eine Stunde hindurch auf dieselbe Temperatur erhitzt wurde. Nach völligem Erkalten wurde die Röhre wieder oben abgeschnitten und mittelst eines Korkes eine gebogene Gasleitungsröhre angepasst, welche zu der mit einer Kältemischung umgebenen Vorlage führte. Beim Erwärmen im Wasserbade auf 80° C. destillirte Amylen und Amylwasserstoff über (Zersetzungsproducte eines Theil des Amyls), und nachdem diese übergegangen waren erhielt, man beim Erhitzen über der Lampe Amyl, welches durch einmalige Rectifi-

---

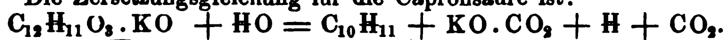
[1]) Literatur: Frankland, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 41; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXX, p. 372. — Brazier u. Gossleth, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXV, S. 249.; Chemic. Society Quart. Journ. T. III, p. 210. — Wurtz, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLIV, p. 275; Annal. d. Chem. u. Pharm Bd. XCIV, S. 367.

cation rein erhalten wurde. Der Rückstand bestand aus Zinkamyl und Jodzink.

Wurtz stellte das Amyl durch Behandlung von Amyljodür mit Natrium dar. Beim Erwärmen findet die Einwirkung statt; die im Oelbade abdestillirte Flüssigkeit wurde nochmals über Natrium rectificirt und das bei 158° C. Uebergehende für sich aufgefangen.

Durch Elektrolyse der Capronsäure erhielten Brazier und Gossleth dieselbe Flüssigkeit; sie leiteten durch eine concentrirte Lösung von capronsaurem Kali den galvanischen Strom von 6 Bunsen'schen Elementen, wobei die Flüssigkeit sich bald trübte, indem Oeltropfen sich bildeten, welche zuletzt sich oben als leichte Schicht abschieden. Das Oel wurde mit einer Pipette abgenommen und mit einer alkoholischen Kalilösung destillirt; das Amyl ging über und liess sich durch Waschen mit Wasser von Alkohol befreien; bei dem Kali blieb ein Theil Capronsäure zurück.

Die Zersetzungsgleichung für die Capronsäure ist:



$$\underbrace{C_{12}H_{11}O_3 . KO}_{\text{Capronsaures Kali}} + HO = \underbrace{C_{10}H_{11}}_{\text{Amyl}} + KO . CO_2 + H + CO_2.$$

Das Amyl ist eine farblose Flüssigkeit, von schwach ätherischem Geruch und brennendem Geschmack; bei — 30° C. wird es dickflüssig, doch gesteht es nicht. Das specif. Gewicht ist 0,7704 bei + 11° C. (Frankland, 0,7282 bei 20° C. Wurtz). Es siedet bei 155° C. bei 728^{mm} Barometerstand, nach Frankland, bei 158° C. nach Wurtz. Die Dampfdichte desselben beträgt 4,8989 (Frankland), entsprechend einer Condensation auf 4 Volume für die Formel $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\}$. Bei gewöhnlicher Temperatur lässt es sich nicht entzünden, wohl aber beim Erhitzen; sein Dampf verbrennt mit weisser russender Flamme. In Wasser ist es unlöslich, mit Alkohol lässt es sich in jedem Verhältniss mischen.

Es dreht die Polarisationsebene nach rechts, doch wurden bei verschiedenen Präparaten darin Unterschiede bemerkt (vgl. Amyl-Alkohol). Es löst sich weder in Schwefelsäurehydrat noch in rauchender Schwefelsäure, von letzterer wird es bei längerem Zusammenstehen unter Freiwerden von schwefliger Säure geschwärzt. Salpetersäure löst es beim Erhitzen nach längerer Berührung; es bildete sich eine gelbe neutrale Substanz und eine Säure, welche mit Kali ein gelbes, deliquescirendes Salz gab; Valeriansäure entstand nicht. Antimonsuperchlorid gab Substitutionsproducte unter Freiwerden von Chlorwasserstoff.

Phosphorsuperchlorid wirkt in der Kälte nicht ein, beim Erwärmen wird es gelöst, scheidet sich aber beim Erkalten wieder ab. Bei längerem Kochen von 1 Aeq. Amyl ($C_{20}H_{22}$) mit 2 Aeq. Phosphorsuperchlorid entstand Salzsäure, Phosphorchlorür und ein chlorhaltiges Product, welches bei der Rectification zwischen 215° und 220° C. überging und 57,0 Proc. C und 9,8 Proc. H enthielt, ziemlich genau der Formel $C_{10}H_{10}Cl$ oder $C_{20}H_{20}Cl_2$ entsprechend. Als derselbe Versuch in dem Verhältniss von 1 Aeq. Amyl ($C_{20}H_{22}$) und 4 Aeq. Phosphorsuperchlorid angestellt wurde, erhielt Wurtz eine bei 270° C. siedende neutrale, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche schwere Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{10}H_9Cl_2 = C_{20}H_{18}Cl_4$, welche durch alkoholische Kalilösung unter Abscheidung von Chlorkalium in eine bei etwa 220° C. siedende ölartige Flüssigkeit verwandelt wurde.

A. S.

Amyläpfelsäure, Amylcitronsäure u. s. w., s. Amyloxydäpfelsäure u. s. w.

Amyläther, syn. mit Amyloxyd.

Amylätheräpfelsäure, Amyläthercitronsäure u. s. w., s. Amyloxydäpfelsäure, Amyloxydcitronsäure u. s. w.

Amyläthyläther s. unter Amyloxyd S. 783.

Amyläthylammoniumverbindungen s. unter Amylamin.

Amyläthyloxyd s. unter Amyloxyd.

Amylaire nennt Mialhe das Diastas, weil es fähig ist, das Amylum in Zucker zu verwandeln.

Amylal, Amylaldehyd. Das Aldehyd des Amylalkohols (s. Valerianaldehyd).

Amylalkohol, syn. mit Amyloxydhydrat.

Amylamin[1]), Valeramin (Wurtz), Amyliak (Dumas), Amylammoniak (Hofmann).

Flüchtige organische Base, (1849) von Wurtz entdeckt. Formel $C_{10}H_{13}N = \left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$. Das Amylamin bildet sich bei der Zersetzung des cyansauren und des cyanursauren Amyloxyds mit Kali (Wurtz).

$$C_{10}H_{11}O.C_2NO + 2(KO.HO) = C_{10}H_{13}N + 2(KO.CO_2),$$

ebenso bei der Behandlung des Amylharnstoffs mit Kalihydrat, neben Ammoniak (Wurtz):

$$C_{12}H_{14}N_2O_2 + 2(KO.HO) = C_{10}H_{13}N + NH_3 + 2(KO.CO_2).$$

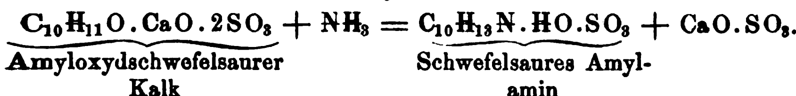
Auch beim Erwärmen von Jodamyl mit Ammoniak bildet sich Amylamin (Hofmann), doch geht die Einwirkung nur langsam vor sich und es bilden sich fünf verschiedene Jodide, von denen die des Amylamin und des Diamylamin in geringster Menge vorhanden sind:

$$C_{10}H_{11}.I + NH_3 = C_{10}H_{13}N.HI.$$

Es entsteht auch bei mehrstündigem Erhitzen von amyloxydschwefelsaurem Kalk mit weingeistigem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren auf 250° C. (Berthelot):

---

[1]) Literatur: A. Wurtz, Compt. rend. T. XXVIII, p. 223, u. T. XXIX, p. 186; Journ. de pharm. [3.] T. XVI, p. 277; Pharm. Centralbl. 1849, S 853; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXI, S. 330; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVIII, S. 288; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXX, p. 443; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LII, S. 285. — Dumas, Compt. rend. T. XXIX, p. 203. — A. W. Hofmann, Chem. Soc. Quart. Journ. T. III, p. 281; Journ. pharm. [3.] T. XVIII, p. 399; Pharm. Centralbl. 1851, S. 89; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXV, S. 364; Phil. Trans. f. 1851, T. II, p. 357; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVIII, S. 279, u. Bd. LXXIX, S. 20. — Berthelot, Compt. rend. T. XXXVI, p. 1098; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVII, S. 372. — Cahours u. Cloëz, Compt. rend. T. XXXVIII, p. 354; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 91. — Brazier u. Gossleth, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXV, S. 253.



$$C_{10}H_{11}O . CaO . 2SO_3 + NH_3 = C_{10}H_{13}N . HO . SO_3 + CaO . SO_3 .$$

Amyloxydschwefelsaurer Kalk — Schwefelsaures Amylamin

Um das Amylamin in reinem Zustande darzustellen, bereitet man erst das chlorwasserstoffsaure Amylamin (siehe dies). Man zersetzt dieses mit Kalk und befreit es durch Destillation über Kalihydrat oder Aetzbaryt von Wasser, wobei man es als eine leichte, dünnflüssige, farblose Flüssigkeit erhält, die bei 18° C. ein specifisches Gewicht von 0,7503 besitzt und bei 95° C. (nach Brazier und Gossleth bei 93° C.) kocht. Der Geruch desselben ist dem Ammoniak ähnlich, doch erinnert er zugleich an den der Amylverbindungen. Es brennt mit leuchtender Flamme. Das Amylamin zieht Kohlensäure aus der Luft an und verwandelt sich in Krystalle von kohlensaurem Amylamin. Mit Wasser mischt es sich in jedem Verhältniss, die Lösung verhält sich gegen die Metalloxyde ähnlich wie die des Ammoniaks: so löst ein Ueberschuss desselben den in Kupfer- und Silberoxydlösungen hervorgebrachten Niederschlag auf, fällt die Lösung des essigsauren Bleioxyds nicht, löst aber, im Ueberschuss zugesetzt, den in Thonerdelösungen hervorgebrachten Niederschlag wieder auf. Dagegen fällt es Nickel-, Zink-, Mangan- und Kadmiumlösungen, ohne dass ein Ueberschuss den Niederschlag löst.

Verwandlungen des Amylamins. Lässt man Brom auf Amylamin einwirken, so scheidet sich ein bromhaltiges Substitutionsproduct in öligen Tröpfchen aus, während in der Lösung bromwasserstoffsaures Amylamin enthalten ist (Wurtz).

Bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die angesäuerte Lösung des chlorwasserstoffsauren Amylamins bildet sich salpetrigsaures Amyloxyd, Stickstoff und Wasser:

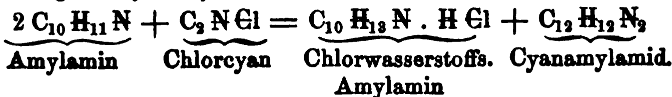


$$C_{10}H_{13}N + 2NO_3 = C_{10}H_{11}O . NO_3 + 2N + 2HO .$$

Amylamin — Salpetrigs. Amyloxyd

Man giesst am besten in die in einer tubulirten Retorte befindliche Lösung von salpetrigsaurem Kali die angesäuerte Lösung des chlorwasserstoffsauren Amylamins in kleinen Portionen; auf dem wässerigen Destillat schwimmt eine Oelschicht, die getrocknet, bei 90° C. zu sieden anfängt, worauf das Thermometer langsam bis 110° C. und dann schnell bis 200° C. steigt. Neben salpetrigsaurem Amyloxyd bilden sich noch andere Producte, namentlich ein bei höherer Temperatur siedendes aromatisches Oel, welches beim Stehen allmälig eine Menge fettglänzender Krystalle absetzt (Hofmann).

Leitet man gasförmiges Chlorcyan in eine Lösung von Amylamin in wasserfreiem Aether, so scheidet sich salzsaures Amylamin aus, in der Lösung ist Cyanamylamid enthalten (Cahours und Cloëz):



$$2C_{10}H_{11}N + C_2NCl = C_{10}H_{13}N . HCl + C_{12}H_{12}N_2$$

Amylamin — Chlorcyan — Chlorwasserstoffs. Amylamin — Cyanamylamid.

Ein Gemenge von Amylamin und Oxaläther erhitzt sich und bildet beim Erkalten eine Masse von seidenglänzenden Nadeln, die bei 139° C. schmelzen, bei höherer Temperatur sich unter Bildung einer Menge Dämpfe verflüchtigen, ohne einen Rückstand zu lassen. Die

Krystalle, welche wahrscheinlich **Amyloxamid** sind, lösen sich nicht in Wasser, dagegen in kochendem Alkohol, aus dem sie sich beim Erkalten beinahe vollständig ausscheiden.

Verbindungen des Amylamins. Chlorwasserstoffsaures Amylamin, $C_{10}H_{13}N.HCl$, krystallisirt in weissen Schuppen, die fettig anzufühlen sind, in Wasser ziemlich leicht und auch in Alkohol löslich sind, und nicht an der Luft zerfliessen. Man stellt es am besten durch Behandlung des cyansauren Amyloxyds mit concentrirter Kalilauge dar, wobei die Zersetzung sehr leicht vor sich geht. Da das rohe cyansaure Amyloxyd, wie man es durch Zersetzung des cyansauren Kalis mit amyloxydschwefelsaurem Kali bekommt, eine gewisse Menge cyanursaures Amyloxyd enthält, welches von Kali erst zersetzt wird, wenn alles Wasser überdestillirt ist, und das Kali sich als geschmolzenes Hydrat vorfindet, so muss man die Einwirkung desselben so lange fortsetzen. Das stark alkalisch reagirende Destillat, welches sich oft in zwei Schichten theilt, sättigt man mit Chlorwasserstoffsäure, dampft die Lösung im Wasserbade ein und erhält durch mehrmaliges Umkrystallisiren das chlorwasserstoffsaure Amylamin rein.

Chlorwasserstoffsaures Amylamin-Platinchlorid, $C_{10}H_{13}N.HCl + PtCl_2$, erhält man beim Vermischen concentrirter Lösungen von Platinchlorid und chlorwasserstoffsaurem Amylamin, als einen in Wasser ziemlich löslichen Niederschlag, der sich beim Erkalten der heissen wässerigen Lösung in schönen goldgelben Blättchen ausscheidet.

Bromwasserstoffsaures Amylamin, welches man auf die oben angegebene Weise erhält, ist sehr leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Aether löslich, der es aus der concentrirten alkoholischen Lösung in perlmutterglänzenden Blättchen fällt. Es zerfliesst nicht, schmilzt bei sehr hoher Temperatur und stösst dabei weisse entzündliche Dämpfe aus.

Abkömmlinge des Amylamins.

Biamylamin, Diamylamin: $C_{20}H_{23}N = \left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\\H\end{matrix}\right\} N$. Flüchtige organische Base, von **Hofmann** (1851) entdeckt.

Schon in der Kälte, aber langsam, bildet sich in einem Gemische von Bromamyl und Amylamin diese Base, dagegen rasch beim Erhitzen auf 100° C., wobei man eine weisse Krystallmasse von bromwasserstoffsaurem Diamylamin erhält.

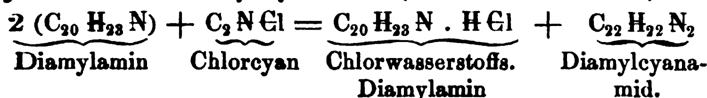
Das reine Biamylamin ist ein leichtes, nur wenig in Wasser lösliches Oel, dessen Lösung alkalisch reagirt. Es besitzt einen eigenthümlich aromatischen nicht unangenehmen Geruch, der an den des Amylamins erinnert; sein Geschmack ist stark brennend. Der Siedepunkt liegt bei etwa 170° C.

Mit den Säuren bildet das Diamylamin wohlkrystallisirende Salze, die in kaltem Wasser ziemlich unlöslich sind.

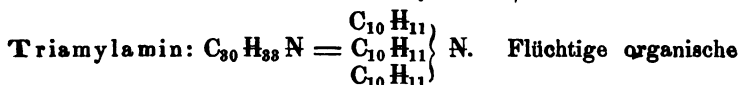
Chlorwasserstoffsaures Biamylamin, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\\H\end{matrix}\right\} N.HCl$, ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich; die Lösung in warmem Wasser

giebt mit Platinchlorid einen Niederschlag, $C_{20}H_{23}N \,.\, HCl + PtCl_2$, welcher ziemlich löslich in Wasser ist und sich häufig in Oeltropfen ausscheidet, welche nur allmälig erstarren.

Beim Einleiten von gasförmigem Chlorcyan in die Lösung des Diamylamins in wasserfreiem Aether bildet sich chlorwasserstoffsaures Diamylamin neben Diamylcyanamid (Cahours und Cloëz).



$$\underbrace{2\,(C_{20}H_{23}N)}_{\text{Diamylamin}} + \underbrace{C_2NCl}_{\text{Chlorcyan}} = \underbrace{C_{20}H_{23}N \,.\, HCl}_{\text{Chlorwasserstoffs. Diamylamin}} + \underbrace{C_{22}H_{22}N_2}_{\text{Diamylcyanamid.}}$$

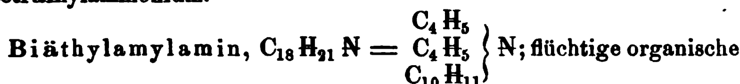


Triamylamin: $C_{30}H_{33}N = \left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} N$. Flüchtige organische Base, (1851) von Hofmann entdeckt.

Es entsteht aus dem Biamylamin, wie letzteres aus dem Amylamin, sowie beim Erhitzen des Tetramylammoniumoxydhydrats über 100° C. Man erhält es am leichtesten auf die letztere Weise rein; es gleicht dem Diamylamin sehr, sowohl in seinen physikalischen, wie chemischen Eigenschaften, siedet aber erst bei 257° C.

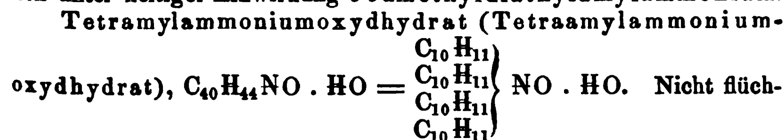
Chlorwasserstoffsaures Triamylamin, $C_{30}H_{33}N \,.\, HCl$, erhält man beim Zusammenbringen von Triamylamin mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure in perlmutterglänzenden Krystallen; mit Platinchlorid giebt es einen zähen Niederschlag, $C_{30}H_{33}N \,.\, HCl + PtCl_2$, welcher allmälig krystallinisch erstarrt.

Beim Zusammenbringen von Triamylamin mit Jodamyl bildet sich Jodtetramylammonium.



Biäthylamylamin, $C_{18}H_{21}N = \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} N$; flüchtige organische Base, (1851) von Hofmann entdeckt, bildet sich beim Erhitzen des Triäthylamylammoniumoxydhydrats. Sie besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch und einen bitteren, nicht unbehaglichen Geschmack, ist leichter als Wasser und spärlich darin löslich, doch reagirt die Lösung schwach alkalisch. Ueber Kalihydrat getrocknet, kocht das Diäthylamylamin bei 154° C. Mit den Säuren verbindet es sich weniger leicht als die Basen der vorhergehenden Reihen. Mit Chlorwasserstoffsäure, Oxalsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure bildet es krystallinische, zerfliessliche Salze. Mit Platinchlorid bildet das chlorwasserstoffsaure Salz eine Doppelverbindung, $C_{18}H_{21}N \,.\, HCl + PtCl_2$, welche man beim Vermischen der concentrirten Lösungen des chlorwasserstoffsauren Salzes und Platinchlorids beim Erkalten in ausgezeichnet schönen orangegelben Nadeln erhält.

Beim Zusammenbringen von Jodmethyl mit Biäthylamylamin bildet sich unter heftiger Einwirkung Jodmethyldiäthylamylammonium.



Tetramylammoniumoxydhydrat (Tetraamylammoniumoxydhydrat), $C_{40}H_{44}NO \,.\, HO = \left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} NO \,.\, HO$. Nicht flüchtige organische Base, (1851) von Hofmann entdeckt. Man erhält das Jodür dieser Base durch drei- bis viertägiges Erhitzen von Triamylamin mit Jodamyl in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade, worauf

dieselbe beim Erkalten zu einer festen krystallinischen Masse von Jodtetramylammonium erstarrt. Langsamer bildet es sich beim Erhitzen von concentrirter Ammoniaklösung mit überschüssigem Jodamyl in zugeschmolzenen Röhren, wobei aber selbst nach dreiwöchentlichem Sieden die Zersetzung nicht vollständig ist. Es finden sich in der Röhre noch überschüssiges Jodamyl, ferner die Jodwasserstoffverbindung des Ammoniaks und der flüchtigen Amylbasen, woraus man das Jodamyl abdestillirt und die flüchtigen Basen durch Destillation mit Kali entfernt, wovon das Jodtetramylammonium nicht zersetzt wird.

Beim Kochen der Jodverbindung mit Silberoxyd wird dieselbe zersetzt, es bildet sich Jodsilber, und in der bitteren alkalischen Lösung befindet sich Tetramylammoniumoxydhydrat, welches viel weniger löslich ist als die entsprechenden Methyl- und Aethylverbindungen. Kalilauge scheidet die Base aus ihrer Lösung als eine obenauf schwimmende Oelschicht ab, ebenso geschieht dies, wenn man die wässerige Lösung ziemlich weit eindampft; alsdann erstarrt das Oel allmälig zu einer Krystallmasse. Aus einer gegen Kohlensäure geschützten Lösung scheiden sich nach einiger Zeit prächtige zollgrosse Krystalle eines Hydrats der Base ab, die nur wenig zerfliesslich sind und nur langsam Kohlensäure anziehen. Die Krystalle schmelzen beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser und verwandeln sich beim Abdampfen in eine zähe durchsichtige Masse von Tetramylammoniumoxydhydrat, welches sehr zerfliesslich ist und schon bei 100° C. etwas Triamylamin ausgiebt. Bei stärkerem Erhitzen wird die Base vollständig in Triamylamin, Amylen und Wasser zerlegt:



$$\underbrace{(C_{10}H_{11})_4 NO \,.\, HO}_{\text{Tetramylammonium-oxydhydrat}} = \underbrace{(C_{10}H_{11})_3 N}_{\text{Triamylamin}} + \underbrace{C_{10}H_{10}}_{\text{Amylen}} + 2\,HO.$$

Verbindungen des Tetramylammoniums. Chlortetramylammonium krystallisirt in palmzweigartigen, zerfliesslichen Blättern, deren Lösung mit Platinchlorid einen blassgelben käsigen Niederschlag, $(C_{10}H_{11})_4 N Cl + Pt Cl_2$, giebt, der allmälig orangegelbe Nadeln bildet.

Das Jodtetramylammonium, $(C_{10}H_{11})_4 N \,.\, I$, krystallisirt in fettartigen Blättern, löst sich schwierig in Wasser zu einer bitteren Flüssigkeit, aus denen Alkalien es wieder krystallinisch fällen. Beim Trocknen färbt es sich schwach gelblich.

Das oxalsaure Salz krystallisirt in grossen, wohl ausgebildeten Platten, die äusserst bitter und zerfliesslich sind.

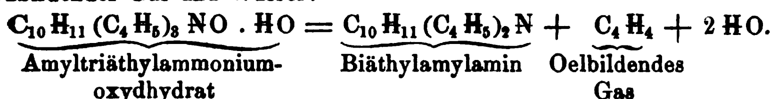
Das salpetersaure Salz krystallisirt in langen haarartigen Fäden, das schwefelsaure in Nadeln.

Amylotriäthylammoniumoxydhydrat: $C_{22}H_{26}NO \,.\, HO = \left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} NO \,.\, HO$. Nicht flüchtige organische Base, (1851) von Hofmann entdeckt.

Bei mehrtägigem Erhitzen von Jodamyl und Triäthylamin in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbade erhält man die Jodverbindung dieser Base, die man durch Zersetzung mit Silberoxyd für sich erhält.

Die Lösung derselben ist alkalisch und sehr bitter; beim Abdampfen derselben bleibt sie als Syrup zurück.

Beim Erhitzen für sich zerlegt sich die Base in Diäthylamylamin, ölbildendes Gas und Wasser:



$$\underbrace{C_{10}H_{11}(C_4H_5)_3NO . HO}_{\text{Amyltriäthylammonium-oxydhydrat}} = \underbrace{C_{10}H_{11}(C_4H_5)_2N}_{\text{Biäthylamylamin}} + \underbrace{C_4H_4}_{\text{Oelbildendes Gas}} + 2HO.$$

Verbindungen des Amyltriäthylammoniums. Chloramyltriäthylammonium bildet sehr leicht zerfliessliche Blätter, deren sehr concentrirte Lösung mit Platinchlorid einen Niederschlag $= C_{10}H_{11}(C_4H_5)_3NCl + PtCl_2$ giebt, der, einmal gefällt, viel weniger löslich ist und aus der kochenden wässerigen Lösung in orangegelben, oft hellgelben Nadeln krystallisirt.

Jodamyltriäthylammonium, $C_{10}H_{11} . (C_4H_5)_3N . I$, bildet schöne fettglänzende Krystalle, die sehr leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich sind; die Lösung schmeckt bitter wie Chinin. Kali und kohlensaures Kali scheiden das Salz aus der wässerigen Lösung als ein Oel ab, welches sich schnell in Krystalle verwandelt. Die feuchten Krystalle schmelzen beim Erhitzen im Wasserbade, erstarren aber nach dem Austrocknen wieder und färben sich alsdann gelblich.

Das salpetersaure Salz bildet harte beständige Nadeln von kühlendem Geschmack, das oxalsaure und schwefelsaure Salz trocknen über concentrirter Schwefelsäure zu gummiartigen Massen ein.

A. S.

Amylbioxysulfocarbonat s. Amyloxydsulfokohlensaure Salze, Verwandlungen.

Amylbromür, Bromamyl, bromwasserstoffsaures Amylen, *Bromure d'amyle.* — Entdeckt von Cahours [1]).

Formel: $C_{10}H_{11}Br$.

Es entsteht bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure, oder von Brom und Phosphor auf Amylalkohol. Zur Darstellung desselben bringt man 15 Thle. Amylalkohol mit $2^2/_3$ Thln. Brom und 1 Thl. Phosphor zusammen und verfährt dabei wie bei dem Amyljodür.

Es ist eine wasserhelle schwere Flüssigkeit von knoblauchartigem, stechendem Geruch und scharfem Geschmack. In Wasser ist es unlöslich, mit Alkohol und Aether lässt es sich mischen. Es destillirt beim Erhitzen ohne Zersetzung; es lässt sich nur schwierig entzünden und brennt mit grünlicher Flamme. Im Sonnenlicht wird es nicht verändert. Wässerige Kalilauge verändert es nicht; alkoholische Kalilösung zersetzt es leicht. *(H. K.) A. S.*

Amylchloral s. Amyloxydhydrat, Verwandlungen durch Chlor (S. 789).

Amylchlorür [2]), Chloramyl, chlorwasserstoffsaures Amylen, *Chlorure d'amyle* — von Cahours entdeckt. Formel: $C_{10}H_{11}Cl$.

---

[1]) Cahours, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXX, p. 98 und Journ. für prakt. Chem. Bd. XVII, S. 224. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXX, S. 288.

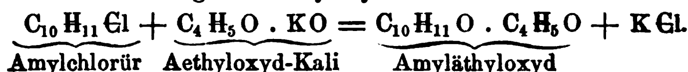
[2]) Literatur: Cahours, siehe bei Amylbromür. — Balard, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XII, p. 294. — Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXIV, S. 128.

Vermischt man Amyloxydhydrat mit concentrirter Salzsäure, so geht bei der Destillation das Amylchlorür als leichte, auf dem Destillate schwimmende Schicht über; man bringt die Flüssigkeit wiederholt zurück in die Retorte, und destillirt jedesmal von Neuem, bis der grösste Theil des Amyloxydhydrats in Amylchlorür verwandelt ist. Durch Waschen mit concentrirter Salzsäure wird dieses von unverändertem Amylalkohol befreit (Balard).

Nach Cahours stellt man dasselbe durch Destillation gleicher Theile Amyloxydhydrat und Phosphorchlorid (PCl_5) dar, wäscht das Destillat mehrmals mit alkalihaltigem Wasser, trocknet es mit geschmolzenem Chlorcalcium und rectificirt es bei gelinder Wärme.

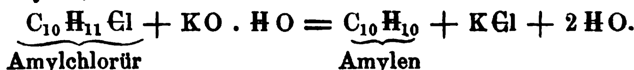
Es ist eine farblose, bei 102° C. (Cahours, bei 100° bis 101° C. nach Balard) siedende Flüssigkeit, von angenehmem ätherartigen Geruch. Es wird nicht von Wasser und Salzsäure, leicht von Amyloxydhydrat, Alkohol und Aether gelöst. Angezündet verbrennt es mit leuchtender, grün gesäumter Flamme. Es ist völlig neutral, und fällt die Silberlösung nicht. Die Dampfdichte wurde 3,77 bis 3,84 gefunden, entsprechend einer Condensation auf 4 Volume.

Durch Kalilauge wird es nicht verändert; mit alkoholischer Kalilösung in zugeschmolzenen Gläsern auf 100° C. erhitzt, scheidet sich Chlorkalium ab, und es bildet sich eine bei 111° C. siedende Flüssigkeit, welche Balard für Amyloxyd hielt; Williamson vermuthete mit Grund, dass es Amyläthyloxyd, $C_4H_5O \cdot C_{10}H_{11}O$, ist, welches durch die Einwirkung von Aethyloxyd-Kali entsteht:



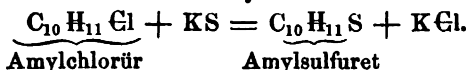
$$\underbrace{C_{10}H_{11}Cl}_{\text{Amylchlorür}} + \underbrace{C_4H_5O \cdot KO}_{\text{Aethyloxyd-Kali}} = \underbrace{C_{10}H_{11}O \cdot C_4H_5O}_{\text{Amyläthyloxyd}} + KCl.$$

Leitet man das Amylchlorür über erhitzten Natronkalk, so erhält man Amylen, Chlorkalium und Wasser:



$$\underbrace{C_{10}H_{11}Cl}_{\text{Amylchlorür}} + KO \cdot HO = \underbrace{C_{10}H_{10}}_{\text{Amylen}} + KCl + 2HO.$$

Beim Erhitzen mit der alkoholischen Lösung von Einfach-Schwefelkalium verwandelt es sich in Amylsulfuret:



$$\underbrace{C_{10}H_{11}Cl}_{\text{Amylchlorür}} + KS = \underbrace{C_{10}H_{11}S}_{\text{Amylsulfuret}} + KCl.$$

Durch die Einwirkung von trockenem Chlorgas im Sonnenlicht erhält man aus dem Amylchlorür Substitutionsproducte. Durch längere Behandlung mit Chlor stellte Cahours ein achtfach gechlortes Amylchlorür, $C_{10}\left.\begin{matrix}H_3\\Cl_8\end{matrix}\right\}Cl$, dar; es ist eine ziemlich klare, farblose Flüssigkeit von starkem camphorartigen Geruch. (*H. K.*) *A. S.*

Amylcyanür, Cyanamyl, Capronitril, *Cyanure d'amyle*, entdeckt von Balard[1]). Formel: $C_{12}H_{11}N = C_{10}H_{11} \cdot Cy$.

Man gewinnt es am besten durch Destillation eines innigen Gemenges von 1 Thl. Cyankalium und 3 Thln. wasserfreiem amyloxydschwe-

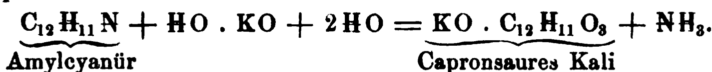
[1]) Literatur: Balard, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XII, p. 294. Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXIV, S. 86. — Frankland u. Kolbe, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S. 297; Journ. für prakt. Chem. Bd. XLVI, S. 301. — Medlock, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 229.

felsaurem Kali. Es geht hierbei neben Cyanamyl kohlensaures Ammoniak und Cyanammonium über, welche letztere durch Schütteln mit Wasser entfernt werden. Man entwässert hierauf mit Chlorcalcium und rectificirt (Frankland und Kolbe). Man erhält dasselbe auch beim Erhitzen von Amylchlorür mit Cyankalium, oder bei der Destillation von oxalsaurem Amyloxyd mit Cyankalium (Balard).

Es ist eine farblose dünne Flüssigkeit von 0,806 specif. Gewicht bei 20° C., wenig in Wasser, leicht in Alkohol löslich, und siedet constant bei 146° C. Es riecht eigenthümlich, widerlich; es brennt mit leuchtender, russender Flamme.

Die Dampfdichte wurde zu 3,333 gefunden, entsprechend einer Condensation auf 4 Volume (Frankland und Kolbe).

Die alkoholische Lösung des Amylcyanürs wird durch Silberlösung nicht getrübt. Durch anhaltendes Kochen mit wässeriger Kalilauge, schneller mit alkoholischer Kalilösung, liefert es Ammoniak und capronsaures Kali:



$$\underbrace{C_{12}H_{11}N}_{\text{Amylcyanür}} + HO\,.\,KO + 2HO = \underbrace{KO\,.\,C_{12}H_{11}O_3}_{\text{Capronsaures Kali}} + NH_3.$$

Beim Erwärmen mit Kalium liefert es Cyankalium und neben anderen Producten eine dem Kyanäthin entsprechende Base (Medlock).

(H. K.) A. S.

Amyldithionsäure[1]), Amylunterschwefelsäure, Amyloxydschweflige Säure, *Acide amyldithionique*, *Acide amylsulfureux*.

Zuerst erhalten von Gerathewohl (und als Sulfamylschwefelsäure, $HO\,.\,C_{10}H_{11}S_2O_4$, beschrieben), später von Medlock untersucht. Formel: $HO\,.\,C_{10}H_{11}\,.\,S_2O_5 = HO\,.\,C_{10}H_{11}O\,.\,S_2O_4$.

Die Säure entsteht bei der Oxydation des Amylsulfhydrats, des Zweifach-Schwefelamyls und des Schwefelcyanamyls mit Salpetersäure.

Zur Darstellung der Amyldithionsäure setzt man allmälig Amylmercaptan zu gelinde erwärmter Salpetersäure von 1,25 specif. Gewicht, so lange noch rothe Dämpfe sich bilden, trennt die wässerige Schicht von dem aufschwimmenden Oel und dampft erstere im Wasserbade ein, so lange noch Geruch nach salpetriger Säure bemerkbar ist. Der rückständige Syrup enthält Amylunterschwefelsäure nebst wenig freier Schwefelsäure und kann unmittelbar zur Darstellung der Salze verwendet werden, da diese durch Auflösen in Alkohol von den schwefelsauren Salzen sich trennen lassen. Reiner erhält man die Säure, wenn man sie mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Bleioxyd sättigt, und die von dem schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, filtrirt und die Lösung im Wasserbade zum Syrup eindampft (Gerathewohl).

Bei der Behandlung von Schwefelcyanamyl mit mässig starker Salpetersäure findet anfangs eine sehr lebhafte Einwirkung statt; sobald diese vorüber ist, bringt man die Mischung in eine Retorte, destillirt und giesst das Destillat mehrmals in die Retorte zurück, setzt zuweilen noch Salpetersäure zu, bis die letzten Spuren von Schwefel-

[1]) Literatur: Gerathewohl, Journ. für prakt Chem. Bd. XXXIV, S. 447. — Medlock, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 224; Pharm. Centralbl. 1849, S. 225.

cyanamyl verschwunden sind, worauf man den Retorteninhalt in einer Schale im Wasserbade abdampft, und zuletzt durch mehrmaliges Zusetzen von Wasser und Verdunsten die Salpetersäure möglichst entfernt. Man sättigt die rückständige Flüssigkeit mit Bleioxyd, stellt durch Eindampfen zur Krystallisation das Bleisalz rein dar, löst dieses wieder in Wasser und zersetzt es durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas (Medlock).

Die Säure wird durch Eindampfen als syrupdicke Flüssigkeit erhalten, welche im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure allmälig zu Krystallen erstarrt (Medlock). Die Krystalle zerfliessen leicht an der Luft; die Lösung schmeckt stark sauer. Beim Erhitzen zersetzt die Säure sich unter Hinterlassung von Kohle. *(H. K.) A. S.*

Amyldithionsaure Salze. Sie lassen sich leicht durch Sättigen der Säure mit den kohlensauren Salzen der betreffenden Basen, oder durch Zersetzung des amyldithionsauren Baryts mit den schwefelsauren Salzen der Basen darstellen. Die bis jetzt bekannten Salze sind in Wasser und Alkohol löslich, leicht krystallisirbar und den Salzen der Aethyldithionsäure ähnlich. Die allgemeine Formel der Salze ist: $MO \,.\, C_{10}H_{11} \,.\, S_2O_5$ oder $MO \,.\, C_{10}H_{11}O \,.\, S_2O_4$.

Amyldithionsaurer Baryt, $BaO \,.\, C_{10}H_{11} \,.\, S_2O_5$, krystallisirt beim Verdampfen im Wasserbade in farblosen, durchsichtigen, fettig anzufühlenden Blättchen, beim freiwilligen Verdunsten der concentrirten Lösung in grösseren perlglänzenden Schuppen. Die lufttrockenen Krystalle sind wasserfrei, sie bedürfen zu ihrer Lösung 10 Thle. Wasser von 19° C. und vertragen eine ziemlich hohe Temperatur (über 160° C.), ehe sie zersetzt werden.

Amyldithionsaures Bleioxyd, $PbO \,.\, C_{10}H_{11} \,.\, S_2O_5$, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der nicht zu concentrirten Lösung in farblosen, seideartigen Nadeln. Eine gesättigte heisse Lösung erstarrt nach dem Erkalten durch die ganze Masse. Das lufttrockene Salz enthält Wasser; bei 100° C. im luftleeren Raume getrocknet ist es wasserfrei. In höherer Temperatur wird es zersetzt, wobei sich Dämpfe von höchst widrigem Geruche entwickeln.

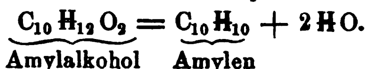
Amyldithionsaures Kupferoxyd: $CuO \,.\, C_{10}H_{11} . S_2O_5$. Die durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kupferoxyd erhaltene Lösung wird im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und die filtrirte Lösung in engen Gefässen der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei es schwierig in krystallinischen Blättchen anschiesst. Es ist ebenfalls wasserfrei (Medlock).

Amyldithionsaures Silberoxyd: $AgO \,.\, C_{10}H_{11} . S_2O_5$. Die bis zu einem gewissen Concentrationsgrade abgedampfte Lösung krystallisirt in farblosen rhombischen Tafeln; weiter abgedampft erstarrt sie zu einer amorphen, dem Eiweiss ähnlichen Gallerte, die unter dem Mikroskop bei 250facher Vergrösserung wie ein aus feinen verwebten Haaren bestehender Filz erscheint. Das von Gerathewohl analysirte Salz scheint bereits eine Zersetzung erlitten zu haben oder auf andere Weise verunreinigt gewesen zu sein; denn der gefundene procentische Gehalt an Kohlenstoff beträgt beinahe 2 Procent weniger, als die Rechnung verlangt.

Die Salze der Amyldithionsäure mit Ammoniak, Kali und Kalk

krystallisiren in farblosen Blättchen und sind in Wasser und Alkohol löslich.
(*H. K.*) *A. S.*

Amylen[1]), Valeren, Paramylen. Entdeckt von Balard (1844). Formel: $C_{10}H_{10}$; daher polymer dem ölbildenden Gas. Das Amylen wurde zuerst aus Amyl-Alkohol durch Einwirkung des Zinkchlorids erhalten, wobei demselben 2 Aeq. Wasser entzogen werden:



$$\underbrace{C_{10}H_{12}O_2}_{\text{Amylalkohol}} = \underbrace{C_{10}H_{10}}_{\text{Amylen}} + 2HO.$$

Man erhitzt das Gemenge gleicher Volume Amylalkohol (Kartoffelfuselöl) und concentrirter Chlorzinklösung auf 130° C., wobei mit den Wasserdämpfen Amylen übergeht; das Destillat wird mit Kalihydrat bei gelinder Wärme rectificirt; es fängt bei 60° C. an zu sieden, doch steigt der Siedepunkt allmälig bis 300° C. Durch wiederholte Rectificationen, sowie durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure wird es gereinigt (Balard).

Auch bei dem Erhitzen von Kartoffelfuselöl mit mässig concentrirter Schwefelsäure erhält man denselben Kohlenwasserstoff, sowie endlich auch bei der Zersetzung des Amylchlorürs mit schmelzendem Kalihydrat.

Frankland erhielt dasselbe gemengt mit Amylwasserstoff und Amyl bei der Behandlung des Amyljodids mit Zinkamalgam, indem ein Theil des freiwerdenden Amyls sich in Amylen und Amylwasserstoff spaltet: $2(C_{10}H_{11}) = C_{10}H_{10} + C_{10}H_{12}$.

Auch beim Erhitzen von amyloxydschwefelsaurem Kalk erhielt Kekulé Amylen.

Das Amylen ist ein farbloses, sehr flüssiges Liquidum, das bei 39° C. (Balard) siedet. Es riecht eigenthümlich, dem faulen Kohl ähnlich, und zeigt die Dampfdichte 2,68 (Balard), wonach das Aequivalent $C_{10}H_{10}$ 4 Vol. Dampf liefert. Angezündet verbrennt er mit weisser Flamme.

Rauchende Schwefelsäure, sowie Antimonsuperchlorid absorbiren den Dampf desselben leicht.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Amylen noch bei anderen Zersetzungen sich bildet. In dem Oel, welches bei der Harzgasbereitung abfällt, hat Couërbe einen bei 28° bis 30° C. siedenden Kohlenwasserstoff gefunden und *Tetracarbure quadrihydrique* genannt, der vielleicht mit Amylen identisch ist.

Bei der Darstellung des Amylens mittelst Chlorzink (oder Schwefelsäure) bilden sich gleichzeitig isomere Kohlenwasserstoffe von weit höherem Siedepunkt. Behandelt man, nachdem das Amylen abdestillirt ist, den Rückstand nochmals mit Chlorzink, und giesst das Uebergehende wiederholt in die Retorte zurück, so erhält man ein Oelgemenge, welches einen allmälig steigenden Siedepunkt zeigt. Der bei 160° C. übergehende Theil ist farblos, leichter als Wasser, von eigenthümlichem, aromatischem Geruch. Seine Dampfdichte ist 4,9, also doppelt so gross als die des Amylens, so dass das Aequivalent desselben

---

[1]) Literatur: Balard, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XII, p. 320. — Frankland, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 41; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXX, p. 372. — Cahours, Compt. rend. de l'acad. T. XXXI, p. 294. Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVIII, p. 90.

durch die Formel $C_{20}H_{20}$ dargestellt werden muss. Balard nannte es Paramylen. Dieselbe Verbindung wurde von Cahours durch Destillation von Fuselöl mit concentrirter Schwefelsäure oder Phosphorsäure erhalten und Amylen (Amylol nach Berzelius) genannt.

In dem bei höherer Temperatur bis 300° C. flüchtigen Antheil ist wahrscheinlich ein dritter polymerer Kohlenwasserstoff enthalten, dessen Formel Balard $C_{40}H_{40}$ setzt. Es gelang nicht, denselben rein darzustellen. Diese Kohlenwasserstoffe von höherem Aequivalent lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe auf.

Abkömmlinge des Amylens.

Nach den Versuchen von Cahours verhält sich das Amylen gegen Brom dem ölbildenden Gas ähnlich; bei der Einwirkung von Brom auf Amylen erhält man folgende Verbindungen, welche bis jetzt noch nicht genauer beschrieben sind:

Bromwasserstoff-Bromamylen $C_{10}H_{10}Br_2 = C_{10}H_9Br + HBr$
und Bromwasserstoff-Bibromamylen $C_{10}H_9Br_3 = C_{10}H_8Br_2 + HBr$.

Durch Behandlung mit alkoholischer Kalilösung tritt Bromwasserstoff aus diesen Verbindungen und man erhält:

Bromamylen . . . . $C_{10}H_9Br$
und Bibromamylen . . . . . . $C_{10}H_8Br_2$.

Das Bromwasserstoff-Bromamylen mit alkoholischer Ammoniaklösung in zugeschmolzenen Röhren mehrere Tage lang auf 100° C. erhitzt, verwandelt sich unter Abscheidung von Bromammonium in Bromamylen, während eine geringe Menge einer ölartigen, ammoniakalischen Verbindung entsteht. Das Bromamylen wird durch Ammoniakgas bei 100° C. nicht verändert (Cahours). *(H. K.) A. S.*

Amyliak, syn. mit Amylanin.

Amyljodür [1], Jodamyl, jodwasserstoffsaures Amylen, *Jodure d'amyle*. Entdeckt von Cahours. Formel: $C_{10}H_{11}I$.

Man löst in 7 Thln. Amyloxydhydrat Jod auf, entfärbt die Lösung durch Einführung einer Phosphorstange, die man hierauf wieder herausnimmt, worauf man abermals Jod einträgt, und sobald dasselbe gelöst ist, durch Einbringen der Phosphorstange wieder entfärbt. Hat man endlich 4 Thle. Jod verbraucht, so ist die Flüssigkeit ölartig geworden und stösst an der Luft Dämpfe von Jodwasserstoff aus. Man destillirt sie im Oelbade, wobei eine farblose Flüssigkeit übergeht, welche neben Jodamyl unveränderten Amylalkohol und viel Jodwasserstoffsäure enthält, während in der Retorte eine dicke saure Flüssigkeit hinterbleibt, welche in Wasser unlöslich ist (amylphosphorige Säure oder Amylphosphorsäure). Das Destillat wird durch Waschen mit wenig Wasser von Jodwasserstoffsäure befreit, mit Chlorcalcium getrocknet und nach 24 Stunden destillirt. Der Siedepunkt steigt rasch auf 146° C., wobei das reine Product übergeht (Frankland). Beim Stehen färbt sich das Jodamyl leicht roth oder violett; durch Rectification über Quecksilber wird es wieder farblos erhalten.

---

[1]) Literatur: Cahours, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXX, p. 81; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXX, S. 297. — Frankland, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 42; Pharm. Centralbl. 1850, S. 517. — Kopp, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 344.

Das Amyljodür ist eine farblose Flüssigkeit von 1,4676 specif. Gewicht (bei 0° C.), die bei 147,5° (Kopp) siedet. Ihre Ausdehnung durch die Wärme wird, nach Kopp, durch folgende Gleichung ausgedrückt, worin V das wahre Volumen bei der Temperatur t^0.

$$V = 1 + 0{,}0009650\, t^1 + 0{,}0000012314\, t^2 + 0{,}0000000024111\, t^3.$$

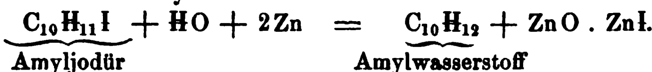
Es bricht das Licht stark, zeigt schwach ätherischen Geruch und beissenden Geschmack. Die Dampfdichte wurde zu 6,675 gefunden.

Es lässt sich nicht durch einen brennenden Körper entzünden, ausser wenn es zum Kochen erhitzt wird, wobei der Dampf mit purpurner Flamme verbrennt.

In Wasser ist es wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether.

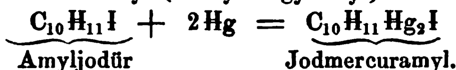
Kochende Kalilauge greift es selbst beim Kochen nur wenig an; alkoholische Kalilösung zersetzt es schnell unter Bildung von Jodkalium.

Durch Kalium wird es beim Erhitzen leicht in Jodkalium und Amyl zersetzt; doch zerfällt das letztere zum Theil in Amylwasserstoff und Amylen. Dieselbe Einwirkung hat Zink, wenn man es damit in zugeschmolzenen Röhren auf 180° C. erhitzt. Es bildet sich jedoch hierbei auch Zinkamyl, $C_{10}H_{11}Zn$. Bei Gegenwart von Wasser erhält man hierbei nur Amylwasserstoff:



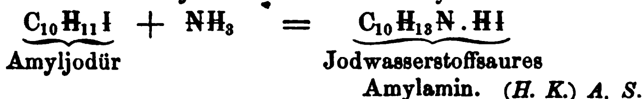
$$\underbrace{C_{10}H_{11}I}_{\text{Amyljodür}} + HO + 2Zn = \underbrace{C_{10}H_{12}}_{\text{Amylwasserstoff}} + ZnO\,.\,ZnI.$$

Wird Jodamyl mit Quecksilber dem directen Sonnenlicht ausgesetzt, so entsteht Jodmercuramyl (Jodhydrargyramyl):



$$\underbrace{C_{10}H_{11}I}_{\text{Amyljodür}} + 2Hg = \underbrace{C_{10}H_{11}Hg_2I}_{\text{Jodmercuramyl.}}$$

Durch Ammoniak wird das Jodamyl beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 100° C. in jodwasserstoffsaures Amylamin verwandelt:



$$\underbrace{C_{10}H_{11}I}_{\text{Amyljodür}} + NH_3 = \underbrace{C_{10}H_{13}N\,.\,HI}_{\text{Jodwasserstoffsaures Amylamin.}}$$

(H. K.) A. S.

Amylmercaptan, syn. mit **Amylsulfhydrat**.

Amylmethyloxyd
Amylönanthyloxyd } s. bei **Amyloxyd**.

Amyloid nennt Schleiden[1]) eine von ihm entdeckte, von ihm und Th. Vogel untersuchte, der Stärke verwandte Substanz, welche die Zellenwände in den Samen von *Schotia latifolia* und *speciosa*, *Hymenaea Courbaril*, *Alcanna urens* und *Tamarindus indica* bilden.

Die Zellen enthalten eine geringe Menge eines körnigen, in Alkohol, in kaltem und kochendem Wasser unlöslichen Schleimes, der durch Jod brandgelb gefärbt wird. Die Zellenwandung aber nimmt, mit alkoholischer Jodlösung befeuchtet, eine prachtvoll blaue Farbe an; wird sie mit kaltem Wasser zerrieben oder besser längere Zeit gekocht, so löst sich ein Theil zu einer kleisterähnlichen, beim Erkalten — selbst bei bedeutender Concentration — nicht gelatinirenden Masse. Die

---

[1]) Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XLVI, S. 327. Berzelius' Jahresber. Bd. XX, S. 342.

rückständigen Theile der Zellenwände färben sich mit Jodtinctur, auch nach sehr langem Kochen mit wiederholt erneutem Wasser, intensiv blau. Die wässerige Lösung wird durch in Wasser gelöstes Jod nur gelb gefärbt, durch alkoholische Jodlösung aber als blaue Gallerte gefällt. Die blaue Gallerte löst sich mit gelber Farbe in destillirtem Wasser, Schwefelsäure fällt sie daraus in braunen Flocken. Absoluter Alkohol schlägt das Amyloid aus der wässerigen Lösung in weissen Flocken nieder, welche durch Jod nicht wieder blau gefärbt werden. Es ist in verdünnter Kalilauge wie in Wasser löslich. Durch Zusatz von Jod und Säure wird die Lösung als blaue Gallerte gefällt; sie ist in destillirtem Wasser löslich, Zusatz von Säure schlägt sie nun aber nicht mehr nieder. Auch verdünnte Säuren lösen sie auf, concentrirte Schwefelsäure mit brauner Farbe unter Abscheidung von Jod. Ob die Substanz in Zucker übergehen könne, ist nicht untersucht. (*V.*) *Fe.*

Amylol, syn. mit Amylen von Cahours (s. bei Amylen S. 780).

Amylol, ein von Döbereiner für den Amylalkohol vorgeschlagener Name, weil er ölartig, und dem Alkohol verwandt ist.

Amylon, syn. mit Amylum.

Amylonin nennt Walt eine bei der Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Stärkmehl erhaltene wachsähnliche Substanz.

Amylonsäure, Amylumsäure nannte Tuennermann eine durch Destillation von Stärkmehl, Braunstein und Salzsäure erhaltene unreine Ameisensäure.

Amylosklema, die verhärteten in Wasser unlöslichen Stärkmehltheilchen.

Amyloxamid. Das Oxamid des Amyläthers entsteht analog dem Oxamid bei Einwirkung von Amylamin auf oxalsaures Aethyloxyd (s. S. 771 und Oxalsaure Salze).

Amyloxyd [1]), Amyläther, *Éther amylique.* Formel: $C_{10}H_{11}O$ oder $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\} O_2$.

Gaultier de Claubry erhielt das Amyloxyd durch Behandlung von Amyloxydhydrat mit Schwefelsäurehydrat, vermengt mit anderen Producten, von denen es durch fractionirte Destillation getrennt werden kann, als eine farblose, geschmacklose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich unter rother Färbung auf; es siedet bei 170° C. Auch Rieckher erhielt auf dieselbe Weise eine Flüssigkeit, welche er durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure und Ausfällen mit Wasser reinigte. Bei der fractionir-

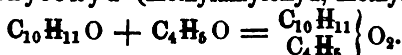
---

[1]) Literatur: Gaultier de Claubry, Compt. rend. de l'acad. T. XV, p. 171. — Rieckher, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 336. — Williamson, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVII, S. 41 und Bd. LXXXI, S. 82. — Balard, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XII, p. 302. — Malaguti, ebendas. T. XXVII, p. 417. — Wills, Chem. Societ. Quart. Journ. (1853) T. VI, p. 307. Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXI, S. 259.

ten Destillation sammelte er den zwischen 175° und 183° C. übergehenden Antheil, welcher die Zusammensetzung des Amyloxyds zeigte.

Auch bei der Destillation der amyloxydschwefelsauren Salze tritt Amyloxyd auf. Dagegen ist der früher für Amyloxyd gehaltene Körper, welchen Balard durch Zersetzung von Chloramyl mit alkoholischer Kalilösung erhielt (nach Williamson), Amyläthyloxyd, $C_{10}H_{11}O + C_4H_5O$. In der neueren Zeit sind mehrere ähnliche Doppeläther dargestellt worden, welche wir hier abhandeln wollen:

Amyläthyloxyd (Aethylamyloxyd, Aethylamyläther):



$$C_{10}H_{11}O + C_4H_5O = \left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2.$$

Balard stellte dasselbe durch Erhitzen von Amylchlorür mit alkoholischer Kalilauge dar, wobei die Mischung in einer zugeschmolzenen Röhre längere Zeit auf 100° C. erhitzt wurde; durch Zusatz von Wasser lässt es sich ausfällen, und stellt eine bei 111° bis 112° C. siedende Flüssigkeit von angenehmem Geruch dar.

Williamson erhielt denselben Körper durch Behandlung von Amyloxyd-Kali mit Jodäthyl, oder von Aethyloxyd-Kali mit Jodamyl. Erwärmt man eine Mischung von Amylalkohol und Aethylalkohol mit Schwefelsäure, so geht neben Amyloxyd und Aethyloxyd auch Amyläthyloxyd über, die sich durch fractionirte Destillation trennen lassen (Williamson). Sein Siedepunkt wurde 112° C., die Dampfdichte 4,042 gefunden (entsprechend einer Condensation auf 4 Volume).

Bei der Einwirkung von Chlorgas auf Aethylamyloxyd (nach Balard's Angabe dargestellt), im directen Sonnenlicht und in der Wärme erhielt Malaguti ein, wie ihm schien, complexes Product, welches mit Wasser in Salzsäure, Trichloressigsäure und eine nicht lösliche Flüssigkeit zerfiel. Letztere lieferte mit alkoholischer Kalilösung Chlorkalium, organische Kalisalze, Anderthalbfach-Chlorkohlenstoff und eine chlorhaltige Flüssigkeit. Die organischen Säuren, welche sich in Verbindung mit Kali befanden, schienen Valeriansäure, Chlorvalerisinsäure (Trichlorvaleriansäure) und Chlorvalerosinsäure (Tetrachlorvaleriansäure) zu sein. Es scheint hiernach das von Malaguti erhaltene Product ein Gemenge (oder eine Verbindung) von Perchloräther (Trichloracetyl-Oxybichlorid) und mehrfach gechlortem Amyloxyd gewesen zu sein; ersteres lieferte die Trichloressigsäure, letzteres Valeriansäure und gechlorte Valeriansäuren.

Amylmethyloxyd (Methylamyloxyd, Methylamyläther), $C_{10}H_{11}O + C_2H_3O = \left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$ (Williamson), wird auf entsprechende Weise, wie die vorhergehende Verbindung dargestellt, als ein bei 92° C. siedendes Oel erhalten, dessen Dampdichte 3,74 beträgt.

Amylönanthyloxyd (Oenanthylamyloxyd), $C_{14}H_{15}O + C_{10}H_{11}O = \left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_{14}H_{15}\end{matrix}\right\}O_2$. Wills erhielt durch Behandlung von Jodamyl mit Oenanthyloxyd-Kali diese Aetherart als eine farblose, bei 220° bis 221° C. siedende Flüssigkeit von 0,608 specif. Gewicht bei 20° C. Es ist noch immer zweifelhaft, ob Wills Oenanthylalkohol oder nicht vielmehr Caprylalkohol in Händen hatte. *A. S.*

Amyloxydäpfelsäure, saures äpfelsaures Amyloxyd, Amyläpfelsäure, Amylätheräpfelsäure. Diese Verbin-

dung ist von Breunlin [1]) dargestellt und untersucht. Ihre Zusammensetzung im freien Zustande ist nicht ermittelt; sie muss der Zusammensetzung der Verbindungen nach, abgesehen vom Krystallwasser, $HO . C_{10} H_{11} O + C_8 H_4 O_8$ sein. Die Säure bildet sich, wenn ein Gemenge von gleichen Aequivalenten Aepfelsäure und Fuselöl längere Zeit bei 120° C. digerirt wird, die Säurekrystalle lösen sich allmälig im Fuselöl, und dabei verschwindet der Geruch des letzteren. Die Lösung ist in der Wärme dickflüssig, beim Erkalten erstarrt sie zu einer weissen, aber weichen krystallinischen Masse, welche sich in Wasser, und Alkohol oder Aether leicht löst.

Die Säure verbindet sich mit Basen, ihre Salze haben die Formel $\left.\begin{matrix} C_{10} H_{11} O \\ R\ O \end{matrix}\right\} C_8 H_4 O_8$; es sind nur wenige derselben näher untersucht; sie sind mit Ausnahme des Bleisalzes im Wasser löslich.

Amyloxydäpfelsaures Ammoniumoxyd, $\left.\begin{matrix} C_{10} H_{11} O \\ NH_4\ O \end{matrix}\right\} C_8 H_4 O_8$. Das Salz wird durch Zersetzung des Kalksalzes mit kohlensaurem Ammoniak erhalten; es krystallisirt aus der verdünnten alkoholischen Lösung in diamantglänzenden Nadeln.

Amyloxydäpfelsaurer Baryt scheint sich sehr schnell zu zersetzen. Wird die rohe Säure mit kohlensaurem Baryt gesättigt, so bleibt beim Abdampfen des Filtrats ein unkrystallsirbarer Syrup. Die verdünnte wässerige Lösung desselben wird durch Alkohol gefällt; der weisse voluminöse Niederschlag schmilzt bei 100° C. zu einer harzartigen Masse, und enthält 48,4 Proc. Baryt, wonach ihm wahrscheinlich äpfelsaurer Baryt beigemengt ist.

Amyloxydäpfelsaurer Kalk, $\left.\begin{matrix} C_{10} H_{11} O \\ Ca\ O \end{matrix}\right\} C_8 H_4 O_8 + HO$. Nach dem Sättigen einer verdünnten Lösung der freien Säure mit kohlensaurem Kalk gesteht die heiss filtrirte Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Krystallbrei, der abgepresst und umkrystallisirt wird. Die weissen blättrigen Krystalle verlieren beim Trocknen über Schwefelsäure Krystallwasser und werden fettglänzend; sie schmelzen bei 100° C. zu einer dicken Flüssigkeit.

Das amyloxydäpfelsaure Bleioxyd ist, wie es scheint, in Wasser unlöslich, schmilzt aber in siedendem Wasser wie das äpfelsaure Bleioxyd; rein ist es noch nicht dargestellt.

Das amyloxydäpfelsaure Kali und Natron konnte nicht krystallisirt erhalten werden. *Fe.*

Amyloxydbisulfocarbonat, syn. mit Amylbioxysulfocarbonat, s. Amyloxydsulfokohlensaure Salze, Verwandlungen.

Amyloxydcitronsäure, saures citronsaures Amyloxyd, Amyläthercitronsäure, Amylcitronsäure. Diese Verbindung ist wie die vorhergehende von Breunlin [2]) dargestellt und untersucht; ihre Zusammensetzung im freien Zustande ist nicht ermittelt; sie enthält auf 1 Aeq. Säure 1 Aeq. Amyloxyd $= 2HO . C_{10} H_{11} O +$

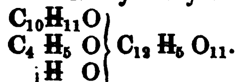
[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCI, S. 323; Pharm. Centralbl. 1854, S. 835; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1854, S. 576. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCI, S 318.

$C_{12}H_5O_{11}$. Eine Verbindung mit 2 Aeq. Amyloxyd konnte nicht dargestellt werden.

Die Amyläthercitronsäure wird erhalten, wenn 1 Aeq. oder 210 Gewichtstheile krystallisirter Citronsäure mit 1 Aeq. = 88 Th. Fuselöl bei 120° C. längere Zeit digerirt wird, wobei die Säure sich löst; sie bildet sich auch noch, wenn statt 88 Th. Fuselöl 176 Th. desselben genommen werden, wobei des Ueberschuss des letzteren unverändert bleibt. Die syrupdicke Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten in weissen weichen und schmierigen Wärzchen, welche sich in Wasser, wie in Alkohol oder Aether nach jedem Verhältniss lösen; die Säure schmilzt in gelinder Wärme, beim stärkeren Erhitzen wird sie zersetzt unter Abscheidung von Fuselöl.

Die Amyläthercitronsäure verbindet sich mit Basen und bildet saure $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\ R\ O\\ H\ O\end{matrix}\right\} C_{12}H_5O_{11}$, und neutrale Salze $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\ 2R\ O\end{matrix}\right\} C_{12}H_5O_{11}$; die Salze sind meistens in Wasser leicht löslich, ihre wässerigen Lösungen geben mit essigsaurem Bleioxyd einen voluminösen Niederschlag.

Amyloxydcitronsaures Aethyloxyd, saures



$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\ C_4H_5O\\ H\ O\end{matrix}\right\} C_{12}H_5O_{11}$.

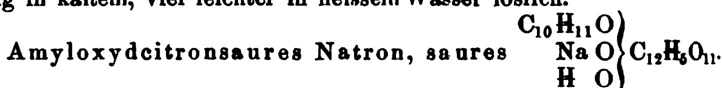
Wird ein Gemenge von Amyläthercitronsäure und absolutem Alkohol mit Salzsäuregas bei gelinder Wärme vollständig gesättigt, so löst sich die Säure vollständig auf; nach dem Verdampfen der Flüssigkeit zur Entfernung des Alkohols und der Salzsäure bleibt ein saurer Syrup, welcher, nach dem Abwaschen mit Wasser und kohlensaurem Natron, in Aether gelöst und mit Thierkohle entfärbt, beim Verdunsten des Filtrats den sauren Amylcitronsäureäther als eine farblose syrupartige Flüssigkeit zurücklässt, welche sehr bitter schmeckt, und schwach sauer reagirt.

Amyloxydcitronsaures Ammoniumoxyd, neutrales, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\ 2\,NH_4O\end{matrix}\right\} C_{12}H_5O_{11}$. Das Salz wird durch doppelte Zersetzung aus dem Kalksalz mit kohlensaurem Ammoniak erhalten; es krystallisirt aus der verdünnten alkoholischen Lösung in langen spiessigen Nadeln, welche in Wasser sich sehr leicht lösen, in absolutem Alkohol aber unlöslich sind.

Amyloxydcitronsaures Kali, saures $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\ K\ O\\ H\ O\end{matrix}\right\} C_{12}H_5O_{11}$. Das Salz wird aus dem in Wasser gelösten Kalksalze mittelst kohlensauren Kalis erhalten, indem das Filtrat nach dem Abdampfen zur Syrupsdicke mit dem doppelten Volum starkem Alkohol vermischt stehen gelassen wird; das Salz scheidet sich hierbei in farblosen diamantglänzenden Nadeln ab, welche beim Trocknen Krystallwasser verlieren. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich.

Amyloxydcitronsaurer Kalk, saurer $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\ Ca\ O\\ H\ O\end{matrix}\right\} C_{12}H_5O_{11}$. Das Salz wird durch Sättigung der verdünnten wässerigen Säure mit kohlensaurem Kalk erhalten: nach dem Filtriren der siedenden Lösung mittelst des

Wasserbadtrichters erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten sogleich zu einem voluminösen Krystallbrei, welcher durch Abpressen und Umkrystallisiren gereinigt wird. Das Salz enthält Krystallwasser, welches über Schwefelsäure wie in der Wärme leicht entweicht. Das trockene Salz ist fettglänzend und wird von Wasser nicht benetzt; es ist nur wenig in kaltem, viel leichter in heissem Wasser löslich.



Amyloxydcitronsaures Natron, saures $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11}O \\ Na\,O \\ H\;\;O \end{matrix}\right\} C_{12}H_5O_{11}$.

Das nach dem beim Kalisalz angegebenen Verfahren dargestellte Natronsalz krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in atlasglänzenden sternförmig vereinigten Gruppen; das Salz ist leicht in Wasser löslich; es enthält Krystallwasser, welches beim Trocknen leicht fortgeht, das trockene Salz ist matt und fettglänzend.

Das amyloxydcitronsaure Silberoxyd ist in Wasser löslich, aber nicht leicht krystallisirbar.

Der durch essigsaures Bleioxyd aus dem Kalksalz erhaltene voluminöse Niederschlag enthält nach dem Auswaschen und Trocknen über 57 Proc. Bleioxyd, während das wasserfreie neutrale amyläthercitronsaure Salz 47,9 Metalloxyd enthalten sollte; demnach ist der Niederschlag, der die Bestandtheile von Fuselöl, Citronsäure und Bleioxyd enthält, entweder ein basisches Salz, oder es hat hier schon theilweise Zersetzung stattgefunden. *Fe.*

Amyloxydhydrat[1]) — Amylalkohol, Kartoffelfuselöl, Mylalkohol (Gmelin), *Alcool amylique*, *Hydrate d'amyle*. Im unreinen Zustande schon lange bekannt, als Alkoholart besonders durch Dumas' und Cahours' Versuche charakterisirt. Formel: $C_{10}H_{12}O_2 = HO \,.\, C_{10}H_{11}O = \left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.

Das Amyloxydhydrat ist ein Product der Gährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten und findet sich daher im Branntwein aus Kartoffeln, Korn, Weintrebern, Runkelrübenmelasse und anderen Stoffen. Das Amyloxydhydrat entsteht bei der Gährung des Zuckers stets in verhältnissmässig geringer Menge, und man kennt kein Mittel, die Gährung des Zuckers so zu leiten, dass es als Hauptproduct auftritt, während man, wie es scheint, die Bildung desselben verhindern kann, insofern dasselbe nicht in allen der Alkoholgährung unterworfen gewesenen Flüssigkeiten sich findet (z. B. durch Hopfen im Bier).

Man kann sich verschiedene Vorstellungen machen über die Entstehung des Amylalkohols aus Zucker; man kann nämlich annehmen, dass der Zucker nur in Amylalkohol, Kohlensäure und Wasser zerfällt,

---

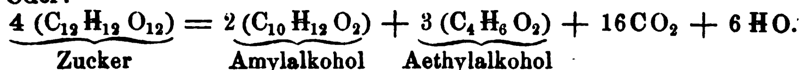
[1]) Pelletan, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXX, p. 221. — Dumas, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LVI, p. 314; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIII, S. 80. — Dumas u. Stas, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXXIII, p. 128; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXV, S. 143. — Cahours, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXX, p. 81; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXX, S. 288. — Balard, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XII, p. 294; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLII, S. 111. — Kopp, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIV, S. 288. — Pasteur, Compt. rend. T. XLI, p. 296 u. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVI, S. 255. — Rieckher, Jahrb. f. prakt. Chem. Bd. XIV, S. 1; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 336. — Medlock, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 215; Pharm. Centralbl. 1849, S. 225.

oder dass bei dieser Spaltung auch Aethylalkohol auftritt, wie folgende Gleichungen versinnlichen:



$$\underbrace{5\,(C_{12}H_{12}O_{12})}_{\text{Zucker}} = \underbrace{4\,(C_{10}H_{12}O_2)}_{\text{Amylalkohol}} + 20\,CO_2 + 12\,HO$$

oder:



$$\underbrace{4\,(C_{12}H_{12}O_{12})}_{\text{Zucker}} = \underbrace{2\,(C_{10}H_{12}O_2)}_{\text{Amylalkohol}} + \underbrace{3\,(C_4H_6O_2)}_{\text{Aethylalkohol}} + 16\,CO_2 + 6\,HO.$$

Zur Darstellung des reinen Amylalkohols wendet man das rohe Fuselöl an, welches bei dem Rectificiren des Kartoffel- oder Kornbranntweins besonders gegen Ende der Destillation übergeht, und ausser Amylalkohol noch andere Alkoholarten und Wasser enthält. Durch wiederholtes Schütteln mit Wasser entfernt man den Weingeist, rectificirt das aufschwimmende Oel, und fängt das bei 130° bis 133° C. Uebergehende für sich auf. Bei einer neuen Rectification entfernt man das anfangs und zuletzt Uebergehende und nimmt nur den mittleren Theil, welcher reines Amyloxydhydrat ist. Das bei niedriger Temperatur Uebergehende enthält ausser Weingeist häufig (doch nicht immer) Propylalkohol und Butylalkohol, während in dem höher siedenden Antheil vielleicht andere Alkoholarten, zum Theil auch fette Säuren enthalten sind.

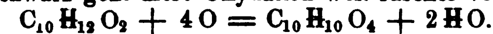
Das Amyloxydhydrat ist eine farblose, durchsichtige ölartige Flüssigkeit, die sich fettig anfühlt und auf Papier Fettflecken macht, die allmälig verschwinden. Es riecht eigenthümlich, widrig, fuselartig und schmeckt scharf. In starker Kälte wird es fest (bei — 21° C. nach Apjohn, bei — 23° C. nach Pierre), bei 0° C. ist sein specifisches Gewicht 0,825 (Kopp); oder 0,811 bei 19 C. Das wahre Volum desselben beträgt für die Temperatur t^0, wenn das Volum bei 0° C. gleich 1 ist nach Kopp $v = 1 + 0{,}0009724\,t - 0{,}00000085651\,t^2 + 0{,}0000000020218\,t^3$. Es siedet bei 132° C. (Cahours, Kopp, Pierre). Die Dampfdichte desselben fand Dumas zu 3,147, wonach das Aequivalent 4 Volume Dampf liefert. Auf den thierischen Organismus wirkt es dem Weingeist ähnlich, in geringer Menge berauschend, in grösserer betäubend und giftig.

Der Amylalkohol ist in Wasser nur sehr wenig löslich, nimmt aber beim Schütteln mit Wasser etwas davon auf. Weingeist mischt sich damit in allen Verhältnissen; die Mischung trübt sich, wenn wenig Weingeist zugesetzt wurde, und scheidet auf Zusatz von Wasser den Amylalkohol als leichte Schicht ab; bei grösserem Weingeistgehalt wird sie durch Wasser nicht getrübt. Mit Schwefelsäurehydrat färbt sich die Mischung roth. Das Fuselöl mischt sich mit Aether in allen Verhältnissen, sowie auch mit concentrirter Essigsäure, fetten und flüchtigen Oelen. Es löst etwas Phosphor, beim Kochen wenig Schwefel, reichlich Jod, ferner Alkalihydrate (unter braunrother Färbung), Fette, Harze und Camphor.

Wie Biot beobachtete, dreht der Amylalkohol die Polarisationsebene des Lichtes. Pasteur fand, dass das Drehungsvermögen des Alkohols von verschiedenen Darstellungen ungleich ist, und weitere Versuche lehrten ihn, dass der auf gewöhnliche Weise dargestellte Amylalkohol ein Gemenge einer optisch wirksamen und einer optisch unwirksamen Flüssigkeit ist. Beide Stoffe sind in Zusammensetzung identisch und in den chemischen Eigenschaften wenig verschieden, und

auch die Verbindungen derselben sind isomer und wie es scheint nur in wenigen Eigenschaften abweichend. Als einziges Mittel die beiden Amylalkohole zu trennen, fand Pasteur die Verwandlung derselben in amylätherschwefelsauren Baryt; der optisch wirksame Alkohol giebt ein Salz, welches $2^1/_2$ mal löslicher ist als das Barytsalz aus dem optisch unwirksamen Alkohol, so dass beide Salze, aus dem Gemenge rein erhalten werden können. Aus den reinen Salzen kann man nun die Alkohole wieder darstellen und für sich erhalten. Der optisch wirksame Amylalkohol dreht in einer 50 Centimeter langen Röhre die Polarisationsebene um 20° nach links, der andere zeigt kein Drehungsvermögen.

Verwandlungen des Amyloxydhydrats. a) Durch Sauerstoff. Es lässt sich nicht leicht entzünden, und brennt mit heller, glänzender Flamme. Beim Aufbewahren nimmt es, doch sehr langsam, Sauerstoff aus der Luft auf, und bildet Baldriansäure. Bei Gegenwart von Platinschwarz geht diese Oxydation weit rascher vor sich:



$$\underbrace{C_{10}H_{12}O_2}_{\text{Amylalkohol}} + 4\,O = \underbrace{C_{10}H_{10}O_4}_{\text{Valeriansäure}} + 2\,HO.$$

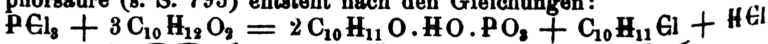
Dieselbe Verwandlung erleidet der Amylalkohol beim Erhitzen mit Kalikalk, wobei Wasserstoff entwickelt wird, oder mit anderen Oxydationsmitteln, z. B. Salpetersäure, Braunstein und Schwefelsäure oder Chromsäure. Es entstehen hierbei hauptsächlich drei verschiedene Producte, nämlich Valerianaldehyd, Valeriansäure und valeriansaures Amyloxyd. Die Valeriansäure kann aus dem Destillat durch kohlensaures Natron, der Aldehyd durch zweifach-schwefligsaure Alkalien abgeschieden werden, worauf bei der Destillation der Valerianamyläther übergeht. Bei Anwendung von Salpetersäure erhält man gleichzeitig auch salpetrigsaures Amyloxyd und Blausäure.

b) Durch Schwefelsäure. Die concentrirte Schwefelsäure mischt sich leicht mit Alkohol und färbt ihn roth; die Mischung enthält ausser freier Schwefelsäure auch Amyloxyd-Schwefelsäure. Beim Erhitzen erfolgt eine weitere Zersetzung, indem unter Verlust von Wasser der Alkohol theils in Amyläther ($C_{10}H_{11}O$), theils in Amylen, $C_{10}H_{10}$, und dessen Polymere, Paramylen und Metamylen, verwandelt wird; ausserdem findet noch eine Oxydation statt, wobei Valerianaldehyd, $C_{10}H_{10}O_2$, auftritt und schweflige Säure entsteht. Zugleich entstehen noch weitere Producte, welche als schwarze pechartige Masse in der Retorte hinterbleiben.

c) Chlorwasserstoffsäure wird als Gas leicht aufgenommen und lässt sich in concentrirter wässeriger Lösung mit Amylalkohol mischen; beim Erwärmen bildet sich Amylchlorür.

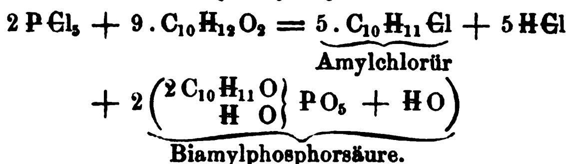
d) Phosphorsäure verbindet sich mit dem Amylalkohol zu Amyloxydphosphorsäure (s. S. 791) oder verwandelt ihn in Amylen und damit polymere Kohlenwasserstoffe.

e) Phosphorchlorid und Phosphorperchlorid wirken unter heftiger Wärmeentwickelung auf Amylalkohol, indem durch ersteres neben Amylchlorür und Salzsäure amylphosphorige Säure, durch letzteres Phosphoroxychlorid oder bei Ueberschuss von Fuselöl Biamyloxydphosphorsäure (s. S. 793) entsteht nach den Gleichungen:



$$PCl_3 + \underbrace{3\,C_{10}H_{12}O_2}_{\text{Amylalkohol}} = \underbrace{2\,C_{10}H_{11}O.HO.PO_3}_{\text{Amylphosphorige Säure}} + \underbrace{C_{10}H_{11}Cl}_{\text{Amylchlorür}} + HCl$$

$$PCl_5 + C_{10}H_{12}O_2 = C_{10}H_{11}Cl + PCl_3O_2 + HCl$$

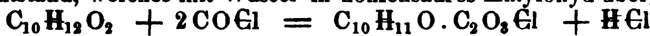


$$2\,P\,Cl_5 + 9\,.\,C_{10}H_{12}O_2 = \underbrace{5\,.\,C_{10}H_{11}Cl}_{\text{Amylchlorür}} + 5\,HCl + \underbrace{2\left(\begin{matrix}2\,C_{10}H_{11}O \\ H\;O\end{matrix}\right\}PO_5 + HO\Big)}_{\text{Biamylphosphorsäure.}}$$

f) Chlorgas wird vom Amylalkohol reichlich unter Freiwerden von Salzsäure absorbirt und in eine dem Chloral ähnliche Verbindung verwandelt (Cahours), das Amylchloral (Chloramylal).

Cahours erhielt durch längeres Einleiten von Chlor in Fuselöl (wobei sich anfangs die Flüssigkeit erhitzte, Salzsäure entwickelte und braun färbte), Schütteln mit verdünnter Lösung von kohlensaurem Natron und Destillation über Chlorcalcium ein blassgelbes Oel, welches bei 180° C. kochte, schwerer als Wasser war, beim Einathmen seines Dampfes Husten bewirkte, und anfangs nicht, dann aber scharf schmeckte. Die alkoholische Lösung desselben fällt nicht die Silberlösung, ausser wenn es durch längeres Stehen eine anfangende Zersetzung erlitten hat und sauer reagirt. Die Zusammensetzung des Körpers fand Cahours nahe übereinstimmend mit der Formel $C_{20}H_{17}Cl_3O_4$, wahrscheinlich war die Wirkung des Chlors nicht zu Ende, und der reinen Verbindung käme die Formel $C_{10}H_8Cl_2O_2$ zu. Es wäre hiernach Valerianaldehyd, worin 2 Aeq. Wasserstoff durch Chlor vertreten sind.

g) Chlorkohlenoxydgas wird in reichlicher Menge von Amylalkohol absorbirt, indem Salzsäure entweicht; bei der Destillation steigt der Siedepunkt allmälig von 180° bis 224° C.; es destillirt hierbei kohlensaures Amyloxyd. Dasselbe erhält man auch leicht auf Zusatz von Wasser. Medlock glaubt, dass anfangs chlorkohlensaures Amyloxyd entstand, welches mit Wasser in kohlensaures Amyloxyd übergeht:



$$\underbrace{C_{10}H_{12}O_2}_{\text{Amylalkohol}} + \underbrace{2\,COCl}_{\text{Phosgengas}} = \underbrace{C_{10}H_{11}O\,.\,C_2O_3Cl}_{\text{Chlorkohlens. Amyloxyd}} + HCl$$



$$\underbrace{C_{10}H_{11}O\,.\,C_2O_3Cl}_{\text{Chlorkohlens. Amyloxyd}} + HO = \underbrace{C_{10}H_{11}O\,.\,CO_2}_{\text{Kohlensaures Amyloxyd}} + HCl + CO_2.$$

h) Chlorzink mischt sich in concentrirter wässeriger Lösung damit, wenn man sie erwärmt. Bei 130° C. entweichen Amylen, und unter Erhöhung des Siedepunktes, dessen Polymere, Metamylen und Paramylen (Balard).

i) Durch Schwefelkohlenstoff wird Amylalkohol bei Gegenwart von Kalihydrat in Amyloxydsulfokohlensäure (s. S. 800) verwandelt.

k) Durch Hitze. Leitet man den Dampf des Amylalkohols durch eine zum Glühen erhitzte Röhre, so erhält man verschiedene Kohlenwasserstoffe, unter welchen der Allylwasserstoff oder Propylen (Tritylen), C_6H_6 (s. S. 590), als Hauptproduct auftritt.

Verbindungen des Amyloxydhydrats. Das Amylalkohol vereinigt sich wie der Weingeist mit einigen Chloriden. Mit Zinnchlorid färbt er sich roth und liefert Krystalle, welche durch Wasser (auch an feuchter Luft) zersetzt werden (Gerhardt). Auch mit Chlorcalcium vereinigt er sich zu einer krystallinischen Verbindung, die durch Wasser wieder aufgehoben wird.

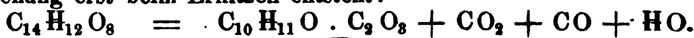
Die Verbindung des Amyloxyds mit Kali, das Amyloxyd-Kali, $KO\,.\,C_{10}H_{11}O$, erhält man durch Behandlung von Amylalkohol mit Kalium, wobei Wasserstoff frei wird. *(H. K.) A. S.*

Amyloxydkali s. vorige Seite **Amyloxydhydrat, Verbindungen.**

Amyloxydoxalsäure, Amyloxalsäure, *Acide oxalamylique.* — Von Balard[1]) (1844) entdeckt. Formel: $HO . C_{14}H_{11}O_7 = C_{10}H_{11}O . C_2O_3 + HO . C_2O_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_4O_4 \\ H . C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} O_4$.

Beim Erwärmen von Amylalkohol mit einem grossen Ueberschuss krystallisirter Oxalsäure bilden sich zwei Schichten; die untere ist eine concentrirte wässerige Lösung von Oxalsäure, und die obere ölartige, von wanzenartigem Geruch, enthält Amyloxalsäure, freie Oxalsäure und wahrscheinlich oxalsaures Amyloxyd. Beim Erkalten krystallisirt die Oxalsäure aus; nimmt man die obere Schicht ab und sättigt sie mit kohlensaurem Kalk, so erhält man löslichen amyloxalsauren Kalk, der beim Erkalten krystallisirt.

Die Amyloxalsäure ist im reinen Zustande nicht dargestellt worden; die oben beschriebene ölartige Schicht lässt bei dem Erhitzen auf 262° C. oxalsaures Amyloxyd übergehen; es ist nicht bestimmt, ob dieses schon vorher gebildet war, oder ob es nach folgender Zersetzungsgleichung erst beim Erhitzen entsteht:



$$\underbrace{C_{14}H_{12}O_8}_{\text{Amyloxalsäure}} = \underbrace{C_{10}H_{11}O . C_2O_3}_{\text{Oxalsaures Amyloxyd}} + CO_2 + CO + HO.$$

(*H. K.*) *A. S.*

Amyloxydoxalsaure Salze. Es sind sehr unbeständige, in Wasser lösliche Salze, die schon beim Kochen mit Wasser in Amylalkohol und zweifach-oxalsaure Salze zerfallen.

Amyloxydoxalsaures Kali erhält man durch Fällen der Lösung des Kalksalzes mit kohlensaurem Kali beim Verdampfen in farblosen fettglänzenden Blättchen.

Amyloxydoxalsaurer Kalk, $CaO . C_{14}H_{11}O_7 + 2HO$, wird, wie oben angegeben, beim Erkalten der warmen Flüssigkeit, in schönen rechtwinkligen Blättern erhalten. Beim Erwärmen auf 100° C. im trockenen Luftstrome zerfällt er in Amyloxydhydrat, oxalsauren Kalk und freie Oxalsäure.

Amyloxydoxalsaures Silberoxyd, $AgO . C_{14}H_{11}O_7$, fällt beim Vermischen der Lösung des vorhergehenden Salzes oder des Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd in perlmutterglänzenden, fettig anzufühlenden Blättchen nieder, die in Wasser wenig löslich sind. Das Salz färbt sich am Lichte leicht; beim Aufbewahren zerfällt es allmälig in oxalsaures Silberoxyd, Oxalsäure und andere Producte.

(*H. K.*) *A. S.*

Amyloxydphosphorige Säure[2]), **saures phosphorigsaures Amyloxyd.** Diese der Aetherschwefelsäure analoge Amylverbindung hat die Formel $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11}O \\ H\ O \end{matrix}\right\} . PO_3 . HO$. Sie ist (1845) von Wurtz entdeckt. Sie bildet sich beim Mischen von Amyloxydhydrat mit Phosphorchlorid (PCl_3), welches letztere man dem Fuselöl tropfenweise zumischt. Die nach dem Stehen des Gemenges sich abscheidende ölige Schicht lässt, nach dem Abwaschen mit gewöhnlichem Aether, beim Waschen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron neutrales phosphorigsaures

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XII, p. 309. Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIV, S. 137. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XVI, p. 227.

Amyloxyd (s. d. A. 1ste Aufl. Bd. VI, S. 314) zurück, während sich die Säure löst. Diese Lösung wird darauf mit Salzsäure übersättigt, wobei sich die amyloxydphosphorige Säure abscheidet. Man erwärmt das Oel, um das noch beigemengte Aethyloxyd zu verjagen, löst die zurückbleibende Säure in Wasser, und fällt sie nochmals mit Salzsäure, um alles Chlornatrium zu entfernen.

Die amylphosphorige Säure, welche sich nun als schwerere Flüssigkeit am Boden abscheidet, wird zur Entfernung der Salzsäure und des Wassers gelinde erwärmt, und dann im Vacuum getrocknet. Die reine Säure ist eine ölige, in ganz reinem Zustande farblose Flüssigkeit, frisch dargestellt fast geruchlos; sie hat einen stark sauren Geschmack und ist etwas schwerer als Wasser. Wenn die Säure frei von Fuselöl ist, löst sie sich leicht und vollständig in Wasser, und wird durch Salzsäure wieder daraus abgeschieden. Bei längerem Aufbewahren zersetzt sie sich theilweise, und enthält dann Fuselöl neben freier phosphoriger Säure. Bei der trockenen Destillation wird sie zerlegt unter Entwickelung einer grossen Menge brennbarer Gase, während phosphoriges Säurehydrat zurückbleibt oder bei stärkerem Erhitzen Phosphorwasserstoffgas und Phosphorsäurehydrat sich bildet. Die Säure lässt sich schwer entzünden und brennt mit stark russender Flamme.

Die amyloxydphosphorige Säure verbindet sich leicht mit den Basen und zersetzt die kohlensauren Salze. Die amyloxydphosphorigsauren Salze sind leicht zersetzbar und nicht näher untersucht. Die Salze der Alkalien sind in Wasser löslich, das Kali- und Natronsalz sind nur als unkrystallisirte gelatinöse Massen erhalten. Das Barytsalz im luftleeren Raum getrocknet, bildet eine weiche leicht zerfliessliche Masse. Das Bleisalz wird durch Fällung aus dem Kali- oder Natronsalz erhalten; es ist ein käsiger, in Wasser wie in Alkohol wenig löslicher Niederschlag; im feuchten Zustande zeigt es bald den Geruch nach Fuselöl, und selbst im trockenen Zustande zersetzt es sich bald. *Fe.*

Amyloxydphosphorsäuren, saure phosphorsaure Amyloxyde. Amyloxyd verbindet sich wie das Aethyloxyd mit der gewöhnlichen dreibasischen Phosphorsäure wahrscheinlich in drei verschiedenen Verhältnissen, entsprechend den sogenannten basischen, den neutralen und den sauren $_c$phosphorsauren Salzen. Bis jetzt sind nur die in der Zusammensetzung den neutralen und den sauren Salzen entsprechenden Verbindungen der Phosphorsäure mit 2 Aeq. oder 1 Aeq. Amyloxyd dargestellt; es sind Säuren, welche der Aetherphosphorsäure und der Biätherphosphorsäure entsprechen.

Amyloxydphosphorsäure.

Diese Säure hat in ihren Salzen die Formel $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\2\,H\;\;O\end{matrix}\right\} . {}_cPO_5$; sie ist 1855 von Guthrie [1]) dargestellt, aber im freien Zustande nicht analysirt worden. Die Säure bildet sich beim Mischen von Amyloxydhydrat mit Phosphorsäurehydrat (Guthrie), sowie in geringer Menge wahrscheinlich bei Einwirkung von Phosphorperchlorid auf Fuselöl (Fehling). Zur Darstellung der Säure werden gleiche Gewichtstheile Fuselöl

[1]) Ueber die chem. Constitution der ätherschwefelsauren Salze, und über Amyloxydphosphorsäure. Inaugural-Dissertation von Fr. Guthrie. Marburg 1855. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIX, S. 57.

und Phosphorsäurehydrat, durch Eindampfen wässeriger Phosphorsäure und Erhitzen erhalten, in einem Kolben zur vollständigen Mischung zusammengeschüttelt, und bleiben dann bei einer Temperatur von 60° bis 80° C. 24 Stunden stehen. Die intensiv weinrothe Masse wird mit warmem Wasser wiederholt geschüttelt, wodurch die freie Phosphorsäure und die Amylphosphorsäure gelöst werden. Die mit kohlensaurem Kali etwas übersättigte Lösung wird im Wasserbad fast zur Trockne eingedampft, und der Rückstand mit warmem Alkohol behandelt, der nun das amylphosphorsaure Kali löst, während phosphorsaures und kohlensaures Kali grösstentheils zurückbleiben. Da die Lösung aber noch nicht rein ist, so wird sie nach dem Abdestilliren des Alkohols zur Trockne abgedampft, und nochmals mit nahezu absolutem Alkohol behandelt, um alle phosphorsauren und kohlensauren Salze abzuscheiden. Aus dem reinen Kalisalz kann durch Fällung das Kupferoxyd- oder Bleisalz dargestellt werden, durch deren Zersetzung dann die reine Säure erhalten wird, indem die Metallsalze in Wasser vertheilt durch einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff zersetzt werden. Die rasch von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird im Wasserbad zur Syrupsdicke eingedampft.

Die so erhaltene Amylphosphorsäure ist eine geruchlose syrupsdicke Flüssigkeit von sehr saurem Geschmack, aus welcher sich beim längeren Stehen kleine Krystallnadeln abscheiden. Die feste Säure zieht an der Luft begierig Feuchtigkeit an. Sie löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, ist aber in Aether unlöslich, und wird daher aus der concentrirten alkoholischen Lösung durch Aether gefällt. Die Säure zersetzt sich erst beim starken Erhitzen; in wässeriger Lösung kann sie im Wasserbade erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen.

Die Amylphosphorsäure verbindet sich leicht mit Basen, sie zersetzt die kohlensauren Salze. Die untersuchten amylphosphorsauren Salze enthalten 2 Aeq. Metalloxyd, und ihre Zusammensetzung ist dann $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\2\,R\;\;O\end{matrix}\right\}{}_cPO_5$. Ob die Säure auch noch saure Salze zu bilden vermag, scheint nicht untersucht zu sein. Die amyloxydphosphorsauren Alkalien sind in Wasser löslich; sie fällen die Blei-, Kupfer- und Silbersalze, letztere ganz rein weiss, wenn sie frei von beigemengten phosphorsaurem Salz sind. Wie es scheint, lässt sich durch Erhitzen von amylphosphorsaurem Silber mit Chloramyl in zugeschmolzenen Glasröhren der neutrale phosphorsaure Amyläther, $3\,.\,C_{10}H_{10}O\,.\,{}_cPO_5$, darstellen (s. d. Verb. unter Phosphorsäure).

Amyloxydphosphorsaures Ammoniumoxyd, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\2\,NH_4\,O\end{matrix}\right\}{}_cPO_5 + mHO$, wird durch Fällen des in Wasser vertheilten Kupfersalzes durch reines Einfach-Schwefelammonium erhalten; das Filtrat wird gekocht und im Wasserbad zur Trockne eingedampft, und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Reiner wird das Salz jedenfalls durch Neutralisation der freien Säure mit Ammoniak erhalten. Es ist dem Kalisalz sehr ähnlich.

Amyloxydphosphorsaurer Baryt: $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\2\,Ba\,O\end{matrix}\right\}{}_cPO_5$. Das Salz scheidet sich aus einer Lösung des amylphosphorsauren Kalis auf Zusatz von Chlorbarium, besonders leicht in mässiger Wärme in seideglänzenden weissen Schuppen ab.

Amyloxydphosphorsaures Bleioxyd: $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\2\,PbO\end{matrix}\right\}{}_cPO_5$. Das durch Fällen einer verdünnten wässerigen Lösung des Kalisalzes mit essigsaurem Bleioxyd erhaltene amylphosphorsaure Blei ist ein weisses voluminöses Pulver, geruchlos und geschmacklos, unlöslich in Wasser, aber löslich in verdünnten Säuren, auch in Essigsäure.

Amyloxydphosphorsaures Kali: $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\2\,K\;\;O\end{matrix}\right\}{}_cPO_5$. Das Salz wird, wie oben erwähnt, aus der rohen Säure dargestellt, und durch wiederholtes Auflösen in Alkohol von allem phosphorsauren Kali gereinigt, bis seine Lösung die Silbersalze rein weiss fällt. Das amylphosphorsaure Salz bildet feine zähe durchscheinende Krystalle; es ist geruchlos, es löst sich in jedem Verhältniss in heissem und kaltem Wasser, es zerfliesst schnell an der Luft; in der Wärme löst es sich reichlich in Alkohol, aber nicht in Aether. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter starkem Aufblähen und Entwickelung brennbarer Gase.

Amyloxydphosphorsaures Kupferoxyd, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\2\,CaO\end{matrix}\right\}{}_cPO_5$, wird aus einer verdünnten Lösung des Kalisalzes durch schwefelsaures Kupferoxyd gefällt. Der anfangs fast ganz weisse Niederschlag wird allmälig bläulich, und ist nach dem Trocknen ein hellblaues amorphes Pulver, welches bei 110° C. noch nicht zersetzt wird.

Amyloxydphosphorsaures Quecksilberoxyd wird aus dem Kalisalz durch salpetersaures Quecksilberoxyd als ein weisses amorphes Pulver gefällt.

Amyloxydphosphorsaures Silberoxyd: $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\2\,AgO\end{matrix}\right\}{}_cPO_5$. Das Salz wird durch Fällung eines Alkalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd dargestellt; der Niederschlag ist rein weiss; er färbt sich am Licht grau, bleibt aber im Dunkeln unverändert. Das Salz löst sich in der Wärme in Wasser in ziemlicher Menge, ohne sich beim Erkalten krystallinisch abzuscheiden. Durch längeres Kochen mit Wasser wird das Salz zersetzt, wobei sich metallisches Silber abscheidet.

Biamyloxydphosphorsäure.

Die der Zusammensetzung nach den neutralen ${}_c$phosphorsauren Salzen entsprechende Verbindung von Amyloxyd mit Phosphorsäure ist (1853) von Fehling zuerst dargestellt. Die Formel der Biamylphosphorsäure, längere Zeit über Schwefelsäure in Vacuum getrocknet, ist $\left.\begin{matrix}2\,C_{10}H_{11}O\\H\;\;O\end{matrix}\right\}{}_cPO_5$; kürzere Zeit getrocknet enthält sie noch 2 Aeq. Wasser, und ist $\left.\begin{matrix}2\,C_{10}H_{11}O\\H\;\;O\end{matrix}\right\}{}_cPO_5 + 2\,HO$. Sie bildet sich bei Einwirkung von Phosphorperchlorid (${}_cPCl_5$) auf überschüssiges Fuselöl. Zu ihrer Darstellung trägt man das Phosphorchlorid ganz allmälig in Fuselöl ein. Hierbei findet eine lebhafte Reaction, starke Salzsäureentwickelung und Erhitzung statt, daher man das Chlorid nur ganz langsam zusetzt und zugleich das Fuselöl gut abkühlt; man setzt nur so lange Phosphorchlorid dem Fuselöl hinzu, als noch eine lebhafte Einwirkung stattfindet (auf etwa 1,5 bis 2 Thl. Fuselöl 1 Thl. Phosphorperchlorid); würde jetzt noch mehr Chlorid hinzugesetzt, so würde die gebildete Amylphosphorsäure wieder zersetzt werden, und sich hauptsächlich Amylchlorür bilden (s. S. 788 Verwandlung des Amyloxydhydrats durch Phosphorperchlorid).

Nach beendigter Einwirkung wird die Flüssigkeit, nachdem sie 24 Stunden stehen blieb, in einer Retorte zur Entfernung der Salzsäure und des Chloramyls erwärmt, der Rückstand in Wasser vertheilt, und mit kohlensaurem Natron gesättigt, wobei sich das unzersetzte Fuselöl abscheidet. Aus der davon getrennten wässerigen Lösung wird das noch beigemengte Fuselöl mit Aether ausgezogen; durch Zusatz von überschüssiger Salzsäure scheidet sich dann die Biamylphosphorsäure als ein auf der Flüssigkeit schwimmendes Oel aus. Wenn es nöthig ist, kann die Säure durch nochmaliges Auflösen in wässerigem kohlensauren Natron, Behandeln mit Aether und Uebersättigen mit Salzsäure gereinigt werden.

Die Biamylphosphorsäure so dargestellt ist eine schwach gelblich gefärbte, im reinen Zustande wahrscheinlich farblose, ölartige Flüssigkeit, fast geruchlos, aber von stark saurem Geschmack; sie hat ein specifisches Gewicht von 1,025 bei 20° C., schwimmt aber auf heissem Wasser. Die Säure löst sich nur sehr wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether. Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt die Säure unverändert; beim Erhitzen zersetzt sie sich; wird sie für sich destillirt, so verflüchtigt sich Fuselöl; mit Wasser gekocht zeigen die Dämpfe auch den Geruch des Fuselöls, ohne dass im Rückstand freie Phosphorsäure bemerkbar wird, indem sich wahrscheinlich die beständigere Amyloxydphosphorsäure Guthrie's bildet.

Die Biamylphosphorsäure ist eine starke Säure; sie sättigt die Basen vollständig. Die biamyloxydphosphorsauren Salze enthalten 1 Aeq. Metalloxyd und ihre Formel ist daher: $\left.\begin{matrix} 2.C_{10}H_{11}O \\ RO \end{matrix}\right\} {}_cPO_5$. Die biamylphosphorsauren Alkalien sind leicht in Wasser löslich, beim Abdampfen der Lösung bleibt eine unkrystallisirbare schmierige Masse zurück; die Salze der erdigen Alkalien sind schwierig in Wasser, leichter in Weingeist löslich. Die wässerigen Lösungen der biamylphosphorsauren Salze werden durch die Bleisalze, Kupferoxydsalze, Quecksilberoxydulsalze, Manganoxydulsalze und andere gefällt.

Die bisher untersuchten biamylphosphorsauren Salze enthalten kein Krystallwasser, sie werden durch Kochen zersetzt, wie es scheint, unter Abscheidung von Fuselöl und Bildung von sauren amyloxydphosphorsauren Salzen. Die Salze sind von Marx und Lemppenau dargestellt und untersucht.

Biamyloxydphosphorsaurer Baryt, $\left.\begin{matrix} 2\,C_{10}H_{11}O \\ BaO \end{matrix}\right\} {}_cPO_5$, wird durch Digeriren der wässerigen Säure mit kohlensaurem Baryt erhalten; beim Abdampfen der Lösung im Vacuum oder in gelinder Wärme scheidet das Barytsalz sich in asbestartigen, nach dem Auspressen und Trocknen seideglänzenden Massen ab. Das Salz ist in kaltem wie in heissem Wasser nur schwierig, in warmem Alkohol aber leicht löslich. Beim Kochen der wässerigen Lösung zersetzt das Salz sich zum Theil, wobei Fuselöl entweicht, und sich etwas phosphorsaurer Baryt bildet.

Biamyloxydphosphorsaures Bleioxyd: $\left.\begin{matrix} 2\,C_{10}H_{11}O \\ PbO \end{matrix}\right\} {}_cPO_5$.
Das Salz wird durch Fällen des biamylphosphorsauren Ammoniaks mit neutralem essigsauren Bleioxyd erhalten, wobei ein Ueberschuss des letzteren Salzes zu vermeiden ist; es entsteht ein lockerer käsiger Niederschlag, der nach dem Auswaschen bei gelinder Wärme getrocknet wird;

bei zu starkem Erhitzen zeigt das Salz den Geruch nach Amyloxydhydrat. Das Salz ist in Wasser und in Alkohol unlöslich.

Wird das biamylphosphorsaure Ammoniak mit überschüssigem essigsauren Blei gefällt, so entsteht ein dichter pulveriger Niederschlag eines basischen Salzes, welches die Formel hat: $\left.\begin{matrix} 2.C_{10}H_{11}O \\ PbO \end{matrix}\right\} {}_cPO_5 + PbO.HO$

Biamyloxydphosphorsaures Eisenoxyd, $\left.\begin{matrix} 6.C_{10}H_{11}O \\ Fe_2O_3 \end{matrix}\right\} 3\ {}_cPO_5 + 9HO$, scheidet sich beim Fällen des Ammoniaksalzes mit neutralem Eisenchlorid oder schwefelsaurem Eisenoxyd ab; es bildet nach dem Auswaschen und Trocknen ein weissliches Pulver, welches in Wasser und in Alkohol unlöslich ist.

Biamyloxydphosphorsaures Kupferoxyd fällt nieder beim Versetzen eines Alkalisalzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd; es ist ein grünlich blauer Niederschlag, der auch nach dem Trocknen weich und schmierig erscheint.

Biamyloxydphosphorsaurer Kalk wird in analoger Weise wie das Barytsalz dargestellt; es ist krystallinisch, leicht in Wasser und sehr leicht in Alkohol löslich.

Biamyloxydphosphorsaures Quecksilberoxydul wird durch Fällen mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erhalten; es scheint sich beim Trocknen zu zersetzen, und bildet dann ein graues Pulver.

Die Lösungen von biamyloxydphosphorsaurem Ammoniak, Kali und Natron hinterlassen beim Abdampfen syrupartige Massen, die im Vacuum über Schwefelsäure eintrocknen, aber an der Luft schnell zerfliessen. Ihre Lösungen werden nicht durch schwefelsaure Magnesia und Zusatz von Ammoniak gefällt, sie geben aber mit schwefelsaurem Manganoxydul, und mit salpetersäurem Silberoxyd weisse Niederschläge. Der Silberniederschlag zersetzt sich ausserordentlich leicht auch am Tageslicht.

Wird Biamylphosphorsäure in 3 bis 4 Thln. 95procentigem Alkohol gelöst, im zugeschmolzenen Glasrohr auf 100°C. erhitzt, so scheidet sich beim Behandeln der Flüssigkeit mit wässerigem kohlensauren Natron eine leicht bewegliche ätherartig riechende Flüssigkeit, wahrscheinlich biamylphosphorsaures Aethyloxyd, ab. Dieselbe Verbindung entsteht wahrscheinlich auch bei Einwirkung von Jodäthyl auf biamylphosphorsaures Silberoxyd in der Hitze bei 100° C.; es bildet sich hier allmälig Jodsilber und ein wenig einer in alkalischen Lösungen nicht löslichen Flüssigkeit. *Fe.*

Amyloxydschwefelige Säure, syn. mit Amyldithionsäure.

Amyloxydschwefelsäure [1]), Sulfamylsäure (Cahours), Amylschwefelsäure, Amylätherschwefelsäure, zweifach-schwefelsaures Amyloxyd (Berzelius); (1839) von Cahours entdeckt.

[1]) Literatur: Cahours, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXX, p. 86, auch Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVII, S. 216. — Kekulé, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXV, S. 275, im Ausz. Pharm. Centralbl. 1851, S 273. — Berthelot, Compt. rend. T. XXXVI, p. 1098; Annal. d Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 372; Pharm. Centralbl. 1853, S. 491. — Pasteur, Compt. rend. T. XLI, p. 296; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVI, S. 255.

Formel: $C_{10}H_{11}O . SO_3 + HO . SO_3$ oder $\left.\begin{matrix} S_2 O_4 \\ H . C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} O_4$.

Diese der Aetherschwefelsäure correspondirende Säure entsteht durch Vermischen gleicher Gewichtstheile wasserfreien Amyloxydhydrats und concentrirter Schwefelsäure, wobei sich die Mischung erhitzt und bräunt, ohne jedoch schweflige Säure auszugeben. Die saure Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, darauf mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, und die filtrirte Lösung bei gelinder Wärme zur Krystallisation verdampft. Die Krystalle sind in der Regel gefärbt; sie werden daher, nachdem man sie von der Mutterlauge möglichst befreit hat, wieder in Wasser gelöst und die Lösung mit Thierkohle behandelt. Nach zwei- oder dreimal wiederholtem Umkrystallisiren erhält man das Salz rein. Wird alsdann zu der klaren Auflösung so lange Schwefelsäure hinzugefügt, bis aller Baryt genau ausgefällt ist, und die filtrirte saure Flüssigkeit im Exsiccator langsam verdampft, so erhält man die Amyloxydschwefelsäure als einen dicken Syrup, zuweilen auch in feinen Nadeln krystallisirt. Kekulé hält es für zweckmässiger, die Säure durch Zersetzung des Bleisalzes (welches man auf ähnliche Weise wie das Barytsalz erhält), mit Schwefelwasserstoff darzustellen, wobei man sie bei vorsichtigem Abdampfen als eine schwach syrupartige farblose Masse erhält. Es gelang ihm nicht, die Säure krystallisirt zu erhalten, im Vacuum eingedampft, erhielt er einmal kleine Krystalle, welche aber aus Gyps bestanden, der in kleiner Menge in dem angewandten kohlensauren Bleioxyd enthalten war. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, hat einen stark sauren, zugleich bitteren Geschmack, und treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen mit Leichtigkeit aus. Sie färbt Lackmus stark roth, löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwickelung auf. In concentrirtem Zustande verträgt sie weder Erwärmen noch selbst Abdampfen im Vacuum; sie erleidet dabei die nämliche Zersetzung, wie die verdünnte Säure beim Kochen, in Schwefelsäure und Amyloxydhydrat. Die wässerige Säure wird von Chlor schon bei gewöhnlicher Temperatur, von Salpetersäure erst beim Kochen zersetzt.

Nach Pasteur's neueren, noch sehr unvollständigen Angaben giebt es zwei verschiedene, aber isomere Amyloxydschwefelsäuren; die eine enthält circularpolarisirendes Amyloxyd, die andere ist optisch unwirksam. *(H. K.) A. S.*

Amyloxydschwefelsaure Salze. Sie wurden von Cahours und später ausführlicher von Kekulé untersucht. Sie lassen sich gleich den Salzen der Aetherschwefelsäure als Doppelsalze, nämlich von schwefelsaurem Amyloxyd mit schwefelsaurem Metalloxyd betrachten, worin die Base des letzten Gliedes gegen andere Basen ausgetauscht werden kann. Man erhält sie entweder durch Auflösen der Metalloxyde oder der kohlensauren Salze, das Zinkoxyd und Eisenoxydulsalz auch durch Auflösen dieser Metalle in der freien Säure oder auch durch Zersetzung des Kalk- oder Barytsalzes mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Salz. Die meisten Salze sind krystallisirbar, alle in Wasser, die meisten in Alkohol, einige auch in Aether löslich. Die Salze schmecken bitter und fühlen sich fett- und seifenartig an. Die meisten Salze enthalten Krystallwasser, welches sie schon an der Luft theilweise verlieren, einige sind zerfliesslich. Beim Aufbewahren der

krystallisirten Salze an der Luft, sowie auch in Lösung, namentlich beim Kochen, zersetzen sie sich in Amylalkohol, schwefelsaures Salz und freie Schwefelsäure. Enthält die Lösung freies Alkali, so kann sie ohne Zersetzung gekocht werden. Beim Erwärmen auf 100° C. werden einzelne schon zersetzt; bei stärkerem Erhitzen entweicht schweflige Säure, etwas Kohlensäure, Amylen, Amyläther, während schwefelsaures Salz, meist mit Kohle gemengt, zurückbleibt.

Amyloxydschwefelsaures Ammoniumoxyd, $C_{10}H_{11}O.SO_3 + NH_4O.SO_3$, erhält man durch Zersetzung des Kalksalzes mit kohlensaurem Ammoniak beim Eindampfen im Wasserbade als weisse, warzige Krystallmasse, bei langsamem Verdunsten in Schuppen. Es ist etwas zerfliesslich, löst sich sehr leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol, nicht in Aether. In fein zertheiltem Zustande auf Wasser geworfen, rotirt es stark. Bei 140° C. zersetzt es sich.

Amyloxydschwefelsaurer Baryt, $C_{10}H_{11}O.SO_3 + BaO.SO_3 + 2$ aq., wird direct aus dem Gemisch von Schwefelsäure und Fuselöl, durch Zusatz von kohlensaurem Baryt, Filtriren und Eindampfen in perlmutterglänzenden Blättchen, bei freiwilligem Verdunsten in grossen, durchsichtigen, biegsamen, platten, rhombischen Tafeln erhalten, die leicht in Wasser, auch in Alkohol, kaum in Aether löslich sind und an trockener Luft verwittern. Im Vacuum verlieren die Krystalle 2 Aeq. Wasser. Beim längeren Kochen der wässerigen Lösung zersetzt sich das Salz, indem unter Freiwerden von Schwefelsäure schwefelsaurer Baryt niederfällt und Fuselöl sich in Oeltropfen ausscheidet. Bei 95° C. fängt das Salz an sich unter Schwärzung zu zersetzen, das getrocknete schmilzt vorher nicht. Nach Cahours verliert das Salz bei 100° C. 1 Aeq. Krystallwasser, das trockene Salz wird erst über 200° C. in schwefelsauren Baryt und eine ölartige flüchtige Verbindung von unbekannter Zusammensetzung zersetzt.

Das Barytsalz aus optisch wirksamem Amylalkohol dargestellt ist, nach Pasteur, $2^1/_2$mal löslicher, als das Barytsalz aus optisch unwirksamem Alkohol.

Amyloxydschwefelsaures Bleioxyd. a) Einfach-saures Salz: $C_{10}H_{11}O.SO_3 + PbO.SO_3 +$ aq. Durch Sättigen der rohen Säure mit Bleiweiss, vorsichtiges Eindampfen und Verdunsten der filtrirten Lösung über concentrirter Schwefelsäure erhält man kleine farblose, zu Warzen gruppirte Krystalle von süssem, hintennach etwas bitterem Geschmack, welche leicht in Wasser und in Alkohol, aber nicht in Aether löslich sind. Die wässerige, sauer reagirende Lösung wird schon bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach zersetzt, schneller geschieht dies beim Kochen. Beim Glühen der zwischen Fliesspapier getrockneten Krystalle erhielt Cahours 52,3 Proc. schwefelsaures Bleioxyd, Kekulé dagegen 54,9 Proc.; die erste Bestimmung entspricht besser der Formel $C_{10}H_{11}O.SO_3 + PbO.SO_3 + 2$ aq., welche 52,6 Proc. schwefelsaures Bleioxyd verlangt.

b) Basisches Salz erhält man durch Digestion des vorhergehenden Salzes oder der freien Amyloxydschwefelsäure mit Bleioxyd und Verdunsten der farblosen neutralen Flüssigkeit in kleinen Krystallen, die auf 1 Aeq. Amyloxyd 2 Aeq. Bleioxyd enthalten; beim raschen Abdampfen bleibt eine farblose, zähe Masse. An der Luft zieht die Lösung Kohlensäure an, und geht unter Abscheidung einer Haut von kohlensaurem Bleioxyd in einfach-saures Salz über.

Amyloxydschwefelsaures Eisenoxyd wird durch Auflösen von Eisenoxydhydrat in der wässerigen Säure als gelbe Flüssigkeit erhalten, welche beim Verdampfen kleine gelbe, zerfliessliche und leicht zersetzbare Krystallkörner giebt.

Amyloxydschwefelsaures Eisenoxydul. Eisen löst sich in der wässerigen Säure unter Wasserstoffentwickelung zu einer blassgrünen, sauer reagirenden Flüssigkeit, welche beim Eindampfen unter Ausscheidung eines Theils des Eisens in braunen Flocken als Oxyd, kleine blassgrüne Krystallkörner absetzt, die in Alkohol und Aether löslich sind und sich an der Luft unter Zersetzung und Bildung von Eisenoxyd gelb färben.

Amyloxydschwefelsaures Kali: $C_{10}H_{11}O . SO_3 + KO . SO_3 + aq.$ Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung erhält man schöne seidenglänzende, zu Warzen gruppirte Nadeln, die bitter schmecken, leicht in Wasser und schwachem Alkohol, weniger in starkem Alkohol, nicht in Aether löslich sind. An der Luft verliert das Salz seinen Glanz, wird braun, zersetzt sich und riecht nach Fuselöl. Bei 100° C., sowie im Vacuum, verliert es 1 Aeq. Wasser, bei 170° C. bläht es sich unter Zersetzung auf, schmilzt dann und hinterlässt eine schwarze schaumige Masse. Die wässerige Lösung des Salzes, durch einige Tropfen freien Kalis schwach alkalisch gemacht, lässt sich unter fortwährendem Sieden bis zur Krystallisation abdampfen, ohne verändert zu werden.

Amyloxydschwefelsaurer Kalk: $C_{10}H_{11}O . SO_3 + CaO . SO_3 + 2 aq.$ Man gewinnt denselben durch Sättigen des mit Wasser vermischten Gemenges der Amyloxydschwefelsäure und Schwefelsäure mit Aetzkalk (ein Ueberschuss desselben ist zu vermeiden) oder kohlensaurem Kalk, Eindampfen des Filtrats und Versetzen der klaren Lösung mit Alkohol, wodurch aller schwefelsaure Kalk gefällt wird, worauf bei freiwilligem Verdunsten das Salz in kleinen farblosen, warzenförmig gruppirten Krystallen anschiesst, welche leicht verwittern. Sie sind in Wasser leicht löslich, mehr in heissem, wie in kaltem. Cahours giebt an, dass sich die kalt gesättigte Lösung beim Erhitzen zum Sieden trübe, wahrscheinlich rührte dies von dem durch Zersetzung des Salzes entstandenen Gypse her. In heissem Alkohol ist das Salz nur wenig mehr wie in kaltem löslich, nicht in Aether. An der Luft zersetzt sich das Salz allmälig, ebenso bei längerem Erhitzen auf 100° C. Im Vacuum verliert es 2 Aeq. Wasser.

Cahours erhielt bei der Analyse des zwischen Papier getrockneten Salzes Zahlen, welche mit der Formel $C_{10}H_{11}O . SO_3 + CaO . SO_3 + aq.$ übereinstimmen.

Langsam von 100° auf 150° C. erhitzt, wird das Salz weich, schwärzt sich allmälig und es entweichen ausser schwefliger Säure und Kohlensäure, noch zwei andere Körper, von denen der eine flüchtigere, Amylen, $C_{10}H_{10}$, zuerst übergeht, während der andere minder flüchtige, Amyloxyd, $C_{10}H_{11}O$, namentlich gegen das Ende der Operation auftritt. Ferner bildet sich eine kleine Menge einer schwefelhaltigen flüchtigen Verbindung, während mit viel Kohle gemengter schwefelsaurer Kalk zurückbleibt (Kekulé). Durch zweistündiges Erhitzen von amyloxydschwefelsaurem Kalk mit weingeistigem Ammoniak in einer zugeschmolzenen Röhre auf 250° C. erhielt Berthelot eine Masse, welche beim Erhitzen mit Kali Amylamin gab.

Amyloxydschwefelsaures Kobaltoxydul bildet rosenrothe, in Wasser lösliche Blättchen.

Amyloxydschwefelsaures Kupferoxyd, $C_{10}H_{11}O \cdot SO_3 + CuO \cdot SO_3 + 4$ aq., erhält man durch Auflösen von kohlensaurem Kupferoxyd in der Säure und langsames Verdunsten über Schwefelsäure in blassblauen länglichen, luftbeständigen Tafeln, die selbst bei längerem Verweilen im Vacuum nur wenig an Gewicht verlieren. Sie sind leicht in Wasser und wässerigem Weingeist, weniger in Alkohol, nicht in Aether löslich.

Amyloxydschwefelsaure Magnesia: $C_{10}H_{11}O \cdot SO_3 + MgO \cdot SO_3 + 4$ aq., erhält man durch Auflösen von kohlensaurer Magnesia in der wässerigen Säure bei langsamem Verdunsten in grossen, wasserhellen, perlmutterglänzenden, rhombischen Blättchen, die in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich sind und welche das Krystallwasser nur schwierig vollständig verlieren.

Amyloxydschwefelsaures Manganoxydul: $C_{10}H_{11}O \cdot SO_3 + MnO \cdot SO_3 + 4$ aq. Beinahe farblose, durchsichtige Krystalle, die man durch Auflösen von kohlensaurem Manganoxydul in der wässerigen Säure und Eindampfen im Vacuum erhält. Sie sind in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich.

Amyloxydschwefelsaures Natron, $C_{10}H_{11}O \cdot SO_3 + NaO \cdot SO_3 + 3$ aq., giebt bei freiwilligem Verdunsten farblose Warzen, welche mit kleinen Krystallen bedeckt sind. Es löst sich in jeder Menge kochendem, sowie auch leicht in kaltem Wasser, aus der Lösung in kochendem Alkohol scheidet es sich beim Erkalten in kleinen Blättchen aus, die sich allmälig in strahlig gruppirte platte Nadeln verwandeln. In Aether ist es nicht löslich, jedoch verwandelt sich das Salz bei dem Schütteln mit demselben in glänzende Krystallblättchen. Das Salz wird bei ungefähr 135° C. weich, bläht sich auf, wird weiss und fängt bei 145° C. an sich zu zersetzen; das wasserhaltige, nachdem es vorher geschmolzen war.

Amyloxydschwefelsaures Nickeloxydul: $C_{10}H_{11}O \cdot SO_3 + NiO \cdot SO_3 + 2$ aq. Grüne, zu Warzen gruppirte, längliche Krystallblättchen, die man durch Auflösen des Oxydhydrats in der Säure und Verdunsten im Vacuum erhält. Sie zerfliessen an feuchter Luft.

Amyloxydschwefelsaures Quecksilberoxyd: $C_{10}H_{11}O \cdot SO_3 + HgO \cdot SO_3 + 2$ aq. Schön dunkelgelbe, zu Warzen gruppirte, zerfliessliche Krystalle, die sich bei längerem Stehen an der Luft zersetzen, äusserst scharf und bitter schmecken und sich seifenartig klebrig anfühlen. Man stellt das Salz durch Verdunsten der gelben Lösung des Oxyds in der Säure, im Vacuum dar.

Amyloxydschwefelsaures Silberoxyd: $C_{10}H_{11}O \cdot SO_3 + AgO \cdot SO_3$ (im Vacuum getrocknet). Kleine, farblose, blätterige, an der Luft sich schwärzende Krystalle, die in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich sind, und die für sich oder in Lösung der Luft ausgesetzt eine Zersetzung erleiden.

Amyloxydschwefelsaurer Strontian: $C_{10}H_{11}O \cdot SO_3 + SrO \cdot SO_3 +$ aq. Weisse, krystallinische, an der Luft sich zersetzende und bräunende Warzen, die sich im Wasser und wässerigem Weingeist leicht, schwer in Alkohol und nicht in Aether lösen.

Amyloxydschwefelsaure Thonerde. Die farblose saure Lösung des Thonerdehydrats hinterlässt beim Verdampfen im Vacuum

eine bittere gallertartige Masse, welche in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist, an feuchter Luft zerfliesst und sich schnell beim Stehen an der Luft zersetzt.

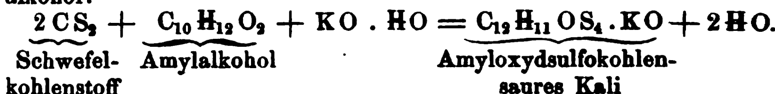
Amyloxydschwefelsaures Zinkoxyd: $C_{10}H_{11}O . SO_3 + ZnO . SO_3 + 2 aq$. Perlmutterglänzende Blättchen, die sich in Wasser und Alkohol lösen, bei 110° C. zersetzen und im Vacuum die beiden Aequivalente Krystallwasser verlieren. *A. S.*

Amyloxydsulfokohlensäure [1]), Xanthamylsäure (Balard), Zweifach-Amyl-Oxysulfocarbonat (Berzelius), Amylxanthonsäure (Gmelin).

Von Erdmann und von Balard (1844) dargestellt.

Formel: $C_{12}H_{12}O_2S_4 = HO . CS_2 + C_{10}H_{11}O . CS_2$.

Man erhält diese Säure in Verbindung mit Kali durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf eine Lösung von Kalihydrat in Amylalkohol:



$$\underbrace{2CS_2}_{\text{Schwefelkohlenstoff}} + \underbrace{C_{10}H_{12}O_2}_{\text{Amylalkohol}} + KO . HO = \underbrace{C_{12}H_{11}OS_4 . KO}_{\text{Amyloxydsulfokohlensaures Kali}} + 2HO.$$

Aus dem Kalisalz scheidet sich bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure die freie Amyloxydsulfokohlensäure als eine blassgelbe, ölartige Flüssigkeit ab, welche sauer reagirt, durchdringend unangenehm riecht, und beim Anzünden mit leuchtender Flamme verbrennt. Die Säure sinkt in Wasser unter und wird in Berührung damit bald zersetzt; über Chlorcalcium getrocknet hält sie sich. Sie färbt die Haut dunkelgelb.

(*H. K.*) *A. S.*

Amyloxydsulfokohlensaure Salze. Diese Verbindungen sind von Desains und von Johnson untersucht.

Amyloxydsulfokohlensaures Aethyloxyd, $C_4H_5O . C_{10}H_{11}O . 2CS_2$, wurde von Johnson durch Destillation von amyloxydsulfokohlensaurem Kali mit äthyloxydschwefelsaurem Kali als gelbe ölige Schicht erhalten, die über einer farblosen (wässerigen?) Flüssigkeit schwamm; es kann als identisch angesehen werden mit äthylsulfokohlensaurem Amyloxyd.

Amyloxydsulfokohlensaures Ammoniumoxyd, $NH_4O . C_{10}H_{11}O . 2CS_2$, krystallisirt aus der alkoholischen oder ätherischen Lösung in langen farblosen Prismen; aus wässerigen Lösungen kann man es im Vacuum krystallisirt erhalten, doch zersetzt es sich leicht dabei unter Abscheidung eines Oels. Es lässt sich beim Erwärmen zwischen zwei Uhrgläsern sublimiren; auch beim Kochen mit Wasser verflüchtigt es sich. Die trockenen Krystalle zersetzen sich an der Luft, wobei Schwefelammonium und ein gelbes, von Xanthamylamid verschiedenes Oel entsteht.

Das amyloxydsulfokohlensaure Ammoniak wurde von Johnson durch Behandlung des Amylbioxysulfocarbonats (s. d. weiter unten)

---

[1]) Literatur: Balard, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XII, p. 307; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIV, S. 135. — Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIV, S. 135. — Desains, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XX, p. 496; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLII, S. 292; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 325. — Johnson, Chem. Society Quart. Journ. T. V, p. 142; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 336.

mit wässerigem Ammoniak neben Xanthamylamid erhalten, wobei es im Wasser gelöst blieb.

Amyloxydsulfokohlensaures Amyloxyd (Xanthamylsäure-Amyläther), $C_{10}H_{11}O . C_{10}H_{11}O . 2CS_2$, wurde von Desains bei der Destillation des Amylbioxysulfocarbonats als gelbe ölige Flüssigkeit von starkem ätherischem Geruch erhalten.

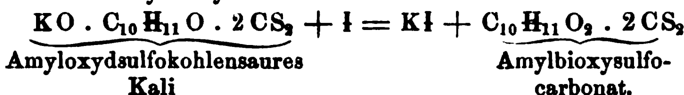
Amyloxydsulfokohlensaures Bleioxyd, $PbO . C_{10}H_{11}O . 2CS_2$, fällt beim Vermischen alkoholischer Lösungen des Ammoniaksalzes und von essigsaurem Bleioxyd in zarten glänzenden Blättchen nieder. Aus wässerigen Lösungen scheidet es sich in weissen Flocken ab, die beim Kochen schwarz werden.

Amyloxydsulfokohlensaures Kali: $KO . C_{10}H_{11}O . 2CS_2$. Die kalt gesättigte Lösung von Kalihydrat in Amylalkohol wird bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction mit Schwefelkohlenstoff versetzt, wobei die Mischung sich anfangs erwärmt und beim Erkalten zu einem Brei von glänzenden blassgelben Schuppen erstarrt. Durch Waschen mit wasserfreiem Aether von der Mutterlauge befreit, wird es zuletzt zwischen Papier gepresst.

Das Salz ist wasserfrei, in Alkohol und Wasser, besonders in der Wärme, mit gelber Farbe leicht löslich, wenig löslich in Aether. Es schmeckt bitter. Durch Fällen der Lösung des Kalisalzes mit anderen Metalllösungen erhält man die unlöslichen Metallverbindungen der Säure. Mit schwefelsaurem Kupferoxyd erhält man einen gelben flockigen, mit Quecksilberchlorid einen weissen, beim Kochen unveränderlichen, mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, im Licht und in der Wärme sich leicht sich schwärzenden Niederschlag.

Amyloxydsulfokohlensaures Methyloxyd, $C_2H_3O . C_{10}H_{11}O . 2CS_2$, wurde durch Destillation von amyloxydsulfokohlensaurem Kali und methyloxydschwefelsaurem Kali als ein gelbes Oel erhalten, welches mit Ammoniak digerirt Xanthamylamid liefert (Johnson).

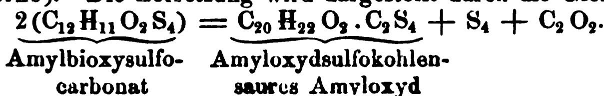
Verwandlungen der amyloxydsulfokohlensaure Salze. Dieselben verhalten sich gegen Jod wie die äthyloxydsulfokohlensauren Salze; das Jod vereinigt sich mit dem Metall, während die übrigen Elemente zu Amylbioxysulfocarbonat zusammentreten:



$$\underbrace{KO . C_{10}H_{11}O . 2CS_2}_{\text{Amyloxydsulfokohlensaures Kali}} + I = KI + \underbrace{C_{10}H_{11}O_2 . 2CS_2}_{\text{Amylbioxysulfocarbonat.}}$$

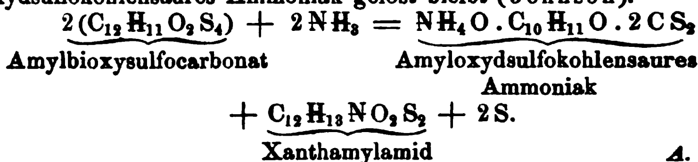
Amylbioxysulfocarbonat, $C_{10}H_{11}O_2 . 2CS_2$ (Desains). Zur Darstellung desselben versetzt man das amyloxydsulfokohlensaure Kali mit wenig Wasser und gepulvertem Jod. Die Einwirkung findet rasch statt und es scheidet sich ein gelbes Oel ab, welches man mit Wasser wäscht und über Chlorcalcium trocknet, worauf es obige Zusammensetzung besitzt

Beim Erhitzen auf 187° C. geräth die Verbindung ins Kochen; unter Abscheidung von Schwefel und Entwickelung von Kohlenoxydgas destillirt amyloxydsulfokohlensaures Amyloxyd in Oeltropfen über (Desains). Die Zersetzung wird dargestellt durch die Gleichung:



$$\underbrace{2(C_{12}H_{11}O_2S_4)}_{\text{Amylbioxysulfocarbonat}} = \underbrace{C_{20}H_{22}O_2 . C_2S_4}_{\text{Amyloxydsulfokohlensaures Amyloxyd}} + S_4 + C_2O_2.$$

Beim Digeriren mit wässerigem Ammoniak scheidet sich Xanthamylamid (sulfocarbaminsaures Amyloxyd) und Schwefel ab, während amyloxydsulfokohlensaures Ammoniak gelöst bleibt (Johnson).



$$\underbrace{2(C_{12}H_{11}O_2S_4)}_{\text{Amylbioxysulfocarbonat}} + 2NH_3 = \underbrace{NH_4O.C_{10}H_{11}O.2CS_2}_{\text{Amyloxydsulfokohlensaures Ammoniak}}$$

$$+ \underbrace{C_{12}H_{13}NO_2S_2}_{\text{Xanthamylamid}} + 2S.$$

A. S.

Amyloxydweinsäure, Amylweinsäure, Amylätherweinsäure, saures weinsaures Amyloxyd. Diese Verbindung ist zuerst von Balard [1]) dargestellt, später von Breunlin [2]) untersucht. Die Säure hat die Formel $HO.C_{10}H_{11}O.C_8H_4O_{10}$. Balard stellt die Verbindung dar, indem er Weinsäure in Amylalkohol löst, und den Ueberschuss des letzteren abdestillirt; wobei eine saure Flüssigkeit und eine ätherartige Verbindung übergeht, während in der Retorte ein Syrup zurückbleibt, aus welcher sich nach 24stündigem Stehen die Amyloxydweinsäure als eine weisse Masse ausscheidet, welche durch Behandeln mit Aether, worin sie unlöslich ist, von der noch beigemengten syrupartigen Flüssigkeit gereinigt wird.

Besser wird die Amyloxydweinsäure dargestellt, indem 150 Thl. fein zerriebene Weinsäure mit 88 Thln. reinem Fuselöl bei 130° C. mehrere Tage digerirt werden, so dass die Säure sich vollständig löst, während der Geruch des Fuselöls verschwindet; die gelblich gefärbte Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu warzenförmigen, schmierigen Krystallen (Breunlin).

Die Amyloxydweinsäure riecht kaum nach Fuselöl, sie reagirt stark sauer, schmeckt ausserordentlich bitter; sie löst sich in wenig Wasser vollständig auf; durch Zusatz von mehr Wasser wird sie wieder in ölartigen Tropfen abgeschieden; in Alkohol ist die Säure leicht löslich, in Aether schwieriger. Die Krystalle sind leicht schmelzbar.

Die Amyloxydweinsäure verbindet sich leicht mit Basen, und zersetzt auch die kohlensauren Salze; die amyloxydweinsauren Salze sind = $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\ R\ O\end{matrix}\right\} C_8H_4O_{10}$; sie sind meistens in Wasser, zum Theil aber schwierig löslich; die wässerige Lösung wird durch essigsaures Bleioxyd gefällt. Die trockenen Salze werden zum Theil schon bei 100°C. zersetzt, während ihre wässerige Lösung ohne Veränderung zu erleiden, zum Sieden erhitzt werden kann.

Amyloxydweinsaurer Baryt. Ein krystallisirtes Salz $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\ BaO\end{matrix}\right\} C_8H_4O_{10} + 2HO$ wird erhalten, wenn eine verdünnte wässerige Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, und die abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft wird; das Salz krystallisirt aus der concentrirten Lösung in farblosen perlmutterglänzenden Blättchen, welche in gelinder Wärme getrocknet Fettglanz zeigen; bei 100° C. werden diese Krystalle zersetzt.

Wird die wässerige Lösung der Amyloxydweinsäure in gelinder Wärme mit kohlensaurem Baryt gesättigt, so bildet sich ein dicker zä-

---

[1]) Annal. de chim. et phys. [3.] XII, p. 309; Jahrber. von Berzelius XXV, S. 781. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCI, S. 314.

her Schaum, der kohlensauren, amyloxydweinsauren und vielleicht weinsauren Baryt enthält. Nach dem Abfiltriren der Flüssigkeit wird der Rückstand mit Wasser abgewaschen, und dann mit heissem Alkohol behandelt, welcher den amylweinsauren Baryt löst, der aus der alkoholischen Lösung nicht durch Krystallisation, sondern erst durch Zusatz von Wasser abgeschieden wird, wobei er sich in weissen amorphen Flocken niederschlägt, welche bei 100° C. getrocknet zu einer harzartigen Masse zusammenschmelzen; dieses amorphe Salz ist wasserfrei, seine Zusammensetzung ist daher $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\ BaO\end{matrix}\right\} C_8H_4O_{10}$; es lässt sich nicht in das krystallirte umwandeln.

Amyloxydweinsaures Bleioxyd. Der beim Fällen von Kalisalz mit essigsaurem Bleioxyd entstehende voluminöse Niederschlag enthält 52 Proc. Bleioxyd, während das trockene neutrale Salz nur 34,4 Proc. enthalten soll; demnach ist der Niederschlag entweder ein basisches Salz, oder er enthält Zersetzungsproducte.

Amyloxydweinsaures Kali, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\ KO\end{matrix}\right\} C_8H_4O_{10} + 2HO$. Das Salz lässt sich aus dem Barytsalz durch Zersetzung mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Kali darstellen, und krystallisirt heim Abdampfen des Filtrats. Das Salz ist weiss, es ist wenig in kaltem, aber leicht in siedendem Wasser löslich; bei 100° C. geht das Krystallwasser fort, das trockene Salz ist fettglänzend, und wird vom Wasser nur schwierig benetzt.

Amyloxydweinsaurer Kalk, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\ CaO\end{matrix}\right\} C_8H_4O_{10}$. Beim Sättigen der freien Säure mit kohlensaurem Kalk und Abdampfen des Filtrats zuerst im Wasserbad, dann über Schwefelsäure scheidet sich das Kalksalz in perlmutterglänzenden Blättchen (Balard) oder in krümeligen Massen (Breunlin) aus. Das Salz ist leicht löslich, wird bei 100° C. nicht zersetzt.

Amyloxydweinsaures Natron, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\ NaO\end{matrix}\right\} C_8H_4O_{10}$. Das wie das Kalisalz dargestellte Natronsalz scheidet sich erst beim längeren Stehen der concentrirten Lösung über Schwefelsäure in weichen warzenförmigen Krystallen ab. Das Salz ist leicht in Wasser löslich, es krystallisirt schwierig, bei 100° C. wird es zersetzt.

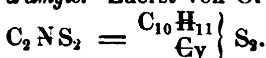
Amyloxydweinsaures Silberoxyd, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\ AgO\end{matrix}\right\} C_8H_4O_{10}$. Silberoxyd löst sich in der Kälte kaum in wässeriger Amyloxydweinsäure, beim Erwärmen damit wird Silber reducirt. Wird eine heisse concentrirte Lösung von amyloxydweinsaurem Kali mit gelöstem salpetersauren Silberoxyd vermischt, so scheidet sich beim Erkalten das Silbersalz in diamantglänzenden büschelförmig vereinigten Nadeln ab. Das lufttrockene Salz ist wasserfrei, es löst sich in Wasser ziemlich leicht, verdünnte Lösungen von amyloxydweinsaurem Kali werden daher durch salpetersaures Silber nicht gefällt. *Fe.*

Amylrhodanür [1], Schwefelcyanamyl, *Sulfocyanure*

---

[1] O. Henry, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXV, p. 246. Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVI, S. 161; Pharm. Centralbl. 1848, S. 905. — Medlock, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 214; Pharm. Centralbl. 1849, S. 225.

d'amyle. Zuerst von O. Henry (1849) dargestellt. Formel: $C_{10}H_{11} \cdot C_2NS_2 = \left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\ Cy\end{matrix}\right\} S_2$.



Zur Darstellung desselben destillirt man gleiche Theile trockenes amylschwefelsaures Kali und Schwefelcyankalium in einer grossen Retorte (Henry) oder ein Gemenge von 2 Thln. amylschwefelsaurem Kalk mit 1 Thl. Schwefelcyankalium, welche beide gut getrocknet sein müssen, um heftiges Aufschäumen zu hindern (Medlock). Das Destillat wird mit Wasser geschüttelt, mit dem Heber abgenommen und über Chlorcalcium getrocknet, welches jedoch nur schwierig gelingt. Durch fractionirte Destillation, wobei das zwischen 195° und 198° C. Uebergehende für sich gesammelt wird, erhält man es rein.

Es ist eine hellgelbe, ölige Flüssigkeit von 0,905 specif. Gewicht bei 20° C. (Henry), welche bei 197° C. siedet (Medlock), es riecht durchdringend knoblauchartig; in Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Durch starke Salpetersäure wird es in Amyldithionsäure verwandelt. *(H. K.) A. S.*

Amylschwefelsäure s. **Amyloxydschwefelsäure.**

Amylsulfhydrat, Amylmercaptan, Schwefelwasserstoff-Schwefelamyl [1]), von Krutzsch zuerst dargestellt. Formel: $C_{10}H_{11}S \cdot HS = \left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\ H\end{matrix}\right\} S_2$.

Es entsteht bei der Destillation der concentrirten Lösungen von amyloxydschwefelsaurem Kalk und Kaliumsulfhydrat. Am einfachsten sättigt man eine concentrirte Lösung von Kalihydrat völlig mit Schwefelwasserstoff; gleichzeitig mischt man gereinigtes Fuselöl mit einem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure, sättigt mit wässerigem kohlensauren Kali, filtrirt von dem schwefelsauren Kali ab, und vermischt die Lösung mit dem Kaliumsulfhydrat in einer geräumigen Retorte und destillirt im Chlorcalciumbad, um das Stossen zu vermindern. Die auf dem Destillate schwimmenden Oeltropfen werden mit dem Heber abgenommen, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Man kann auch Amylchlorür mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat gemischt destilliren, oder längere Zeit auf 100° C. erhitzen, worauf Wasserzusatz das Amylmercaptan abscheidet.

Das Amylsulfhydrat ist eine farblose, das Licht stark brechende ölige Flüssigkeit von 0,8548 specif. Gewicht bei 0° C. (Kopp), die bei 120° C. (Kopp) siedet (bei 117° C. Krutzch, bei 125° C. Balard). Die Dampfdichte desselben beträgt 3,631 (Krutzch), entsprechend einer Condensation auf 4 Volume. Die Ausdehnung desselben durch die Wärme wird, nach Kopp, durch folgende Gleichung dargestellt, worin v das wahre Volum bei der Temperatur t^0 C.

$$v = 1 + 0{,}0010325\,t + 0{,}000017259\,t^2 + 0{,}0000000015813\,t^3.$$

---

[1]) Krutzsch, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXI, S. 1. — Balard, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XII, p. 305; und Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIV, S. 128. — Kopp, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 346.

Es riecht durchdringend, zwiebelartig, unangenehmer noch als Schwefeläthyl; ist unlöslich in Wasser, in Alkohol und Aether löslich.

Kalilauge verändert es selbst in der Wärme nicht, Salpetersäure verwandelt es beim Erhitzen in Amyldithionsäure (s. d. Art.).

Mit den Salzen schwerer Metalle giebt das Amylsulfhydrat häufig Niederschläge, welche wahrscheinlich den Mercaptiden entsprechend zusammengesetzt sind, doch wurden sie nicht analysirt (Krutzsch).

Amylsulfid-Blei fällt als gelbe terpentinartige Masse auf Zusatz von Amylsulfhydrat zu einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd nieder.

Amylsulfid-Kupfer wird durch Fällung einer Kupfervitriollösung mit Amylsulfhydrat als grüne, klebrige Masse erhalten.

Amylsulfid-Quecksilber, Amylmercaptid, erhält man beim Zusammenbringen von Amylsulfhydrat und Quecksilberoxyd. Unter heftiger Wärmeentwickelung bildet sich eine farblose Flüssigkeit, die beim Erkalten blätterig strahlig erstarrt, und bei 100° C. schmilzt. In Wasser ist sie unlöslich; kochender Weingeist und Aether lösen sie schwierig, und beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in krystallinischen Blättchen wieder ab (Krutzsch). Kalilauge ist ohne Wirkung darauf; Schwefelwasserstoffgas führt es beim gelinden Erwärmen wieder in Amylsulfhydrat über. Wässerige Salzsäure scheidet das Amylsulfhydrat dagegegen nur unvollständig ab (Gerathewohl).

Amylsulfid-Silber ist dem Mercaptansilber ähnlich, in Wasser und Alkohol unlöslich, in Aether löslich (Balard). *(H. K.) A. S.*

Amylsulfurete[1]). Man kennt zwei Verbindungen des Amyls mit Schwefel; nämlich Amylsulfuret und Amylbisulfuret.

Amylsulfuret (Einfach-Schwefelamyl, *Sulfure d'amyle*). Entdeckt von Balard. Formel: $C_{10}H_{11}S$ oder $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\} S_2$ (Gerhardt).

Bei der Destillation von Amylchlorür mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelkalium, oder auch wenn man die Mischung beider in einer zugeschmolzenen Glasröhre längere Zeit auf 100° C. erwärmt, entsteht Schwefelamyl und Chlorkalium. Durch Zusatz von Wasser fällt man ersteres aus der alkoholischen Lösung aus.

Es ist eine bei 216° C. siedende farblose Flüssigkeit, von starkem Geruch und Geschmack nach Zwiebeln. Die Dampfdichte wurde zu 6,3 gefunden, entsprechend einer Condensation auf 2 Volume für die Formel $C_{10}H_{11}S$ (berechnet 6,03).

Amylbisulfuret (Zweifach-Schwefelamyl, *Bisulfure d'amyle*). Formel: $C_{10}H_{11}S_2$.

Es wurde von O. Henry[2]) durch Einwirkung von amylschwefelsaurem Kali auf Zweifach-Schwefelkalium erhalten. Bei der Destillation gleicher Volume (*sic*) des krystallisirten Kalisalzes und der concentrirten Lösung von Zweifach-Schwefelkalium geht mit dem Wasser ein gelbes Oel über, welches ein- oder zweimal über geschmolzenes Chlorcalcium destillirt wird. Das Product fängt bei 210° C. zu sieden, enthält aber alsdann noch Einfach-Schwefelamyl; wenn der Siedepunkt

---

[1]) Balard, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XII, p. 298; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIV, S. 132. — Henry, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXV, p. 246; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVI, S. 162. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXV, p. 247.

auf 240° bis 260° C. gestiegen ist, kommt das reinere Zweifach-Schwefelamyl.

Das Zweifach-Schwefelamyl ist eine bernsteingelbe Flüssigkeit von starkem und durchdringendem Knoblauchgeruch. Sein specif. Gewicht ist 0,918 bei 18° C. Es siedet zwischen 240° und 260° C.; angezündet verbrennt es mit heller, leuchtender Flamme.

Wässeriges Kali, Ammoniak und Salzsäure wirken nicht ein.

Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es beim Erwärmen unter Entwickelung von schwefliger Säure. Beim Kochen mit mässig verdünnter Salpetersäure wird es in Amyldithionsäure verwandelt. *(H. K.)* *A. S.*

Amyltartersäure s. **Amyloxydweinsäure.**

Amyltelluriet, Amyltellurür, Telluramyl. Wahrscheinliche Formel $C_{10}H_{11}Te$. Wöhler und Dean[1]) versuchten die Darstellung dieser Verbindung durch Destillation von amylschwefelsaurem Kalk mit Tellurkalium, und erhielten eine rothgelbe, schwere ölartige Flüssigkeit, welche bei 198° C. siedet, wobei sie jedoch Zersetzung erlitt. Die Flüssigkeit zeigte im Verhalten Aehnlichkeit mit Aethyltellurür, doch liess sich kein reines Telluramyl daraus gewinnen. Durch Salpetersäure wurde sie in ein, in vielem Wasser lösliches und in rhombischen Tafeln krystallisirendes salpetersaures Salz oxydirt, dessen Zusammensetzung jedoch keiner einfachen Formel entsprach.

Durch Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure wurden aus der Lösung des vorhergehenden Salzes ölartige Flüssigkeiten abgeschieden, welche Chlor, Brom oder Jod enthielten.

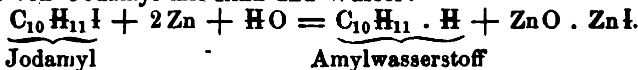
Bei der Behandlung der Chlorverbindung mit Silberoxyd erhält man eine stark alkalische, in Wasser lösliche Base.

Diese Resultate zeigen, dass das Telluramyl sich ähnlich wie das Telluräthyl verhält, obgleich die Darstellung der Verbindungen, wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit grosse Schwierigkeiten hat. *A. S.*

Amylum, Amylon, d. i. ohne Mühle bereitetes Mehl heisst allgemein das Stärkmehl der verschiedenen Pflanzen, und dieser Name soll zuerst von Dioscorides gebraucht sein (s. Stärkmehl).

Amylurethan, syn. mit **Carbamidsaures Amyloxyd.**

Amylwasserstoff. Entdeckt von Frankland[2]) (1850). Formel: $C_{10}H_{12} = \left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\ H\end{matrix}\right\}$. Der Amylwasserstoff entsteht bei dem Erhitzen von Jodamyl mit Zink und Wasser:



$$\underbrace{C_{10}H_{11}I}_{\text{Jodamyl}} + 2\,Zn + HO = \underbrace{C_{10}H_{11}\,.\,H}_{\text{Amylwasserstoff}} + ZnO\,.\,ZnI.$$

Auch erhält man ihn, gemengt mit Amylen, als Zersetzungsproduct des Amyls, bei der Darstellung desselben aus Jodamyl und Zinkamalgam:



$$\underbrace{2\,C_{10}H_{11}}_{\text{Amyl}} = \underbrace{C_{10}H_{12}}_{\text{Amylwasserstoff}} + \underbrace{C_{10}H_{10}}_{\text{Amylen.}}$$

---

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 1. — [1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 48; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXX, p. 372.

Zur Darstellung des Amylwasserstoffs erhitzt man Jodamyl, mit seinem gleichen Volum Wasser vermengt, mit Zink in einer zugeschmolzenen Röhre auf etwa 142° C., wobei die Zersetzung bald beendigt ist. Nach dem Erkalten öffnet man die Röhre und destillirt den Inhalt im Wasserbade bei 60° C. ab. Das Destillat wird 24 Stunden über Kalihydrat stehen gelassen und hierauf nochmals im Wasserbade bei 35° C. rectificirt.

Zur Gewinnung des Amylwasserstoffs aus der bei der Darstellung des Amyls (s. d. Art.) zuerst übergegangenen flüchtigen Flüssigkeit, welche zugleich Amylen enthält, erkältet man dieselbe auf — 10° C. und setzt eine concentrirte Lösung von wasserfreier Schwefelsäure in Nordhäuser Vitriolöl zu, worauf man durch Erhitzen im Wasserbade den Amylwasserstoff abdestillirt, während das Amylen von der Schwefelsäure zurückgehalten wird. Das Destillat wird durch etwas Kalihydrat von beigemengter schwefliger Säure befreit.

Der Amylwasserstoff ist eine durchsichtige farblose, äusserst bewegliche Flüssigkeit, von angenehmem, dem des Chloroforms ähnlichem Geruch. In Wasser unlöslich, wird er von Alkohol und Aether leicht aufgenommen. Sein specif. Gewicht beträgt 0,6385 bei 14,2° (ist also die leichteste Flüssigkeit, welche wir kennen). Er siedet bei 30° C., und wird bei — 24° C. noch nicht fest; seine Dampfdichte beträgt 2,4827 (entsprechend der Formel $C_{10}H_{12}$ bei einer Condensation auf 4 Vol.). Sein Dampf brennt mit weisser, leuchtender Flamme. Von rauchender Schwefelsäure wird es nicht verändert.

Frankland vermuthet, dass der Amylwasserstoff einen Bestandtheil des von Reichenbach aus dem Holztheer dargestellten Eupions bilde, sowie dass es auch in dem Steinkohlentheeröl enthalten sei.

A. S.

Amylweinsäure s. Amyloxydweinsäure.

Amylxanthogensäure, syn. Amyloxydsulfokohlensäure.

Amyrin nennt Bonastre den Bestandtheil des Elemiharzes, welcher krystallisirbar, und in heissem, aber nicht in kaltem Alkohol löslich ist. Nach Baup ist das in dem Arbol- a-Brea-Harz enthaltene krystallisirbare Harz damit identisch (s. Arbol- a-Brea-Harz und Elemiharz).

Anabensäure, syn. mit Oxalsäure.

Anacardsäure[1]), *Acidum anacardicum.* Eine den Fettsäuren, besonders der Oelsäure sich anschliessende Säure. Ihre Formel ist: $2HO . C_{44}H_{30}O_5$. Sie ist 1847 von Städeler entdeckt, sie findet sich in den Früchten von *Anacardium occidentale*, *der Noix d'acajou*, oder westindischen Elephantenlaus.

Zwischen den Lamellen des Pericarpiums der Früchte von *Anacardium occidentale* findet sich ein brauner, öligflüssiger balsamartiger Körper, der ausser etwas Gerbsäure und Ammoniak eine Lösung von Anacardsäure in Cardol (s. d.) enthält. Um die Anacardsäure darzustellen,

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIII S. 137. Pharm. Centralbl. 1848, S. 65. Jahresber. von Liebig u. Kopp 1847, S. 574.

werden die von den Kernen befreiten Nüsse nach dem Zerquetschen mit Aether ausgezogen, das Filtrat wird abdestillirt, der Rückstand, zur Entfernung der Gerbsäure, mit Wasser gewaschen, und dann in der 15- bis 20fachen Menge Alkohol gelöst. Die Lösung wird mit frisch gefälltem überschüssigen Bleioxydhydrat digerirt, wobei sie ihre saure Reaction verliert, indem sich unlösliches anacardsaures Bleioxyd bildet, und ein saures Zersetzungsproduct des Cardols ausgefällt wird, während dieses in Lösung bleibt. Der abfiltrirte Bleiniederschlag wird mit Alkohol gewaschen, bis dieser, wenn er in Wasser getröpfelt wird, keine Trübung mehr veranlasst. Das Bleisalz, mit Wasser angerührt, wird durch Schwefelammonium zersetzt, das aufgelöste anacardsaure Ammoniak von dem Schwefelblei abfiltrirt, und durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt. Die Anacardsäure scheidet sich in weichen zusammenhängenden, nach einiger Zeit in der Kälte erstarrenden Massen ab, die man mit kaltem Wasser wäscht und in Alkohol löst, der etwas Schwefelblei und Schwefel zurücklässt. Man setzt so lange Wasser zu, bis sich eine geringe bleibende Trübung zeigt, erhitzt zum Kochen, und fügt tropfenweise Bleiessig zu, bis sich ölige dunkle Tropfen absetzen, welche vorzüglich den färbenden Körper neben einer nicht unbeträchtlichen Menge Anacardsäure enthalten. Nach 12 Stunden erscheint die Flüssigkeit klar und farblos; sie wird abgegossen und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen; dieser färbt sich nun roth und lässt die schwarze in Aether lösliche Bleiverbindung des färbenden Körpers zurück. Der alkoholische Auszug wird nach Verdünnung mit Wasser wieder wie der erste mit Bleiessig behandelt, der entstehende Niederschlag mit Alkohol ausgezogen und diese Operation, wenn sie lohnend erscheint, nochmals wiederholt. Die vereinigten alkoholischen Flüssigkeiten werden kurze Zeit mit frisch gefälltem kohlensauren Baryt gekocht. Nach 12 Stunden hat sich eine braune Decke auf dem Baryt abgesetzt und die Lösung ist vollkommen farblos geworden; sie wird filtrirt, mit starkem Alkohol vermischt, zum Sieden erhitzt, und mit einer alkoholischen Lösung von Bleizucker gefällt. Kochen und Zusatz von starkem Alkohol sind nöthig, um die Bildung eines flockigen, schlecht auszuwaschenden Niederschlages zu verhindern.

Der entstandene weisse, pulverige Niederschlag wird nach dem Auswaschen in Alkohol suspendirt, und durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt. Man destillirt den Alkohol ab, und vermischt den Rückstand mit viel Wasser. Hierbei scheidet sich die Anacardsäure zuerst ölig ab, sobald aber die letzten Antheile Alkohol freiwillig an der Luft verdunstet sind, erstarrt sie in der Kälte krystallinisch [1]).

Die Anacardsäure ist schwerer als Wasser, schmilzt bei 26° C., erst nach einiger Zeit erstarrt sie wieder zu einer weissen krystallinischen Masse, die keinen Geruch, einen schwach aromatischen brennenden Geschmack, aber keine blasenziehenden Eigenschaften besitzt. Bei 100° C. riecht sie eigenthümlich, selbst bei 150° C. erleidet sie keine weitere Veränderung. Ueber 200°C. erhitzt zersetzt sie sich, indem ein leichtflüssiges öliges Product überdestillirt. Auf Papier giebt sie Fettflecken und brennt mit weisser russender Flamme. Durch längeren

---

[1]) Es ist nicht anzurathen, die Bleiverbindung durch Schwefelwasserstoff zu zerlegen, da derselbe der ausgeschiedenen Säure hartnäckig anhängt und ihre krystallinische Abscheidung erschwert.

Einfluss der Luft zerfliesst sie und nimmt einen ranzigen Geruch an. Alkohol und Aether lösen sie leicht, die Lösungen röthen stark Lackmuspapier.

Die alkoholische Lösung der Fettsäure, mit trockenem salzsauren Gas bis zur Sättigung behandelt, lieferte keinen Aether; Wasser schied vielmehr die unveränderte Anacardsäure ab. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit schwach blutrother Färbung gelöst und durch Wasser verändert wieder gefällt. Lässt man die schwefelsaure Lösung an der Luft stehen, bis die Schwefelsäure keine Feuchtigkeit mehr anzieht, so entsteht eine zähe harzähnliche Masse, die sich leicht in wässerigem Ammoniak löst; Säuren scheiden käseähnliche Flocken aus dieser Lösung ab.

Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf die Anacardsäure ein. Es bildet sich eine harzige, schwammige, gelbliche Masse, die sich zu langen seideglänzenden Fäden ausziehen lässt. Beim Kochen mit starker Salpetersäure bildet sich zuerst eine schaumige Masse, die bei anhaltendem Sieden zum Theil gelöst wird, während ölige Tropfen zu Boden sinken, die sich bei fortgesetztem Erhitzen ebenfalls lösen. Kocht man bis zur Consistenz eines Syrups ein und überlässt diesen einige Zeit der Ruhe, so erstarrt er krystallinisch. Die Krystalle sublimiren, trocken erhitzt, unter theilweiser Verkohlung als ölige in der Kälte krystallinisch erstarrende Tropfen, welche Korksäure zu sein scheinen. Wird die während des Siedens abdestillirte Salpetersäure mit Kali gesättigt und verdampft, darauf wieder mit Schwefelsäure übersättigt und von Neuem der Destillation unterworfen, so liefert sie ölige Tropfen auf dem Wasser schwimmend, deren Geruch sie als Buttersäure erkennen lässt. In Bezug auf diese Zersetzungsproducte kommt die Anacardsäure mit den fetten Säuren überein; ihrer atomistischen Zusammensetzung nach nähert sie sich offenbar der Oelsäure des Leinöls, aber wir kennen keine Verbindung derselben mit Lipyloxyd. (*V.*) *Fe.*

Anacardsaure Salze. Die Anacardsäure bildet mit den Basen theils krystallisirende, theils amorphe Salze; die neutralen enthalten 2 Aeq. Basis, welche die 2 Aeq. Wasser in der krystallisirten Säure vertreten; in den sauren anacardsauren Salzen ist nur 1 Aeq. des Hydratwassers durch 1 Aeq. der Basis vertreten. Die wenigsten dieser Salze können bis 100° C. erhitzt werden; obwohl sie bei dieser Temperatur nur unbedeutend an Gewicht verlieren, zersetzen sie sich dabei unter Ausstossung eines fettähnlichen eigenthümlichen Geruches.

Anacardsaures Ammoniumoxyd bildet sich durch Auflösung der Säure in wässerigem Ammoniak. Selbst bei dem Austrocknen der syrupartigen Flüssigkeit im luftleeren Raume verliert das Salz Ammoniak und bildet eine seifenartige nicht krystallinische Masse, die nur unter Zusatz von etwas Ammoniak wieder klare Lösungen mit Wasser giebt. Schon geringer Zusatz von Salmiak bewirkt ein Ausscheiden und Coaguliren der Verbindung.

Anacardsaurer Baryt, $2\,BaO\,.\,C_{44}H_{30}O_5$, erhält man durch Fällen einer Lösung von Chlorbarium mit anacardsaurem Ammoniumoxyd als weissen, während des Trocknens sich bräunenden Niederschlag.

Anacardsaures Bleioxyd: $2\,PbO\,.\,C_{44}H_{30}O_5$. Diesen weissen,

schweren, körnigen, unter dem Mikroskop als strahlige Kügelchen sich zeigenden Niederschlag bereitet man durch Fällung einer siedenden Lösung von Anacardsäure mit einer ebenfalls alkoholischen heissen Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd, oder durch Zersetzen des nachstehenden Doppelsalzes mit Aether oder siedendem Alkohol. Beim Aufbewahren wird es bald gelb und nimmt einen ranzigen Geruch an.

Anacardsaures mit essigsaurem Bleioxyd, $PbO . HO . C_{44} H_{30} O_5 + PbO . C_4 H_3 O_3$, wird aus einer alkoholischen Lösung von Anacardsäure, die mit so viel Wasser versetzt ist, als, ohne die Flüssigkeit zu trüben, zugemischt werden konnte, durch eine weingeistige Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt; der amorphe harzartige Niederschlag wird in starkem Essigsäure haltenden Alkohol gelöst und dann die etwas trübe Flüssigkeit an einen kühlen Ort gestellt, bis sie sich geklärt hat. Die vom Bodensatz abgegossene klare Flüssigkeit wird darauf einer stärkeren Kälte längere Zeit ausgesetzt, wobei sich das Salz in kugelförmigen oft wallnussgrossen Gruppirungen von strahlig vereinigten, dem Cholesterin ähnlichen Blättchen abscheidet. Der Rückstand von der ersten Lösung mit der von den Krystallen abgegossenen Mutterlauge digerirt, liefert neue Krystallisationen des Doppelsalzes.

Das Salz ist weiss, talkartig anzufühlen, perlmutterglänzend. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich nicht; beim vorsichtigen Erwärmen bläht es sich auf unter Entweichen von Essigsäure, und schmilzt dann zu einer öligen Flüssigkeit, die sich bei noch etwas erhöhter Temperatur sogleich bräunt und zersetzt. In Wasser ist es unlöslich, und verwandelt sich beim Erwärmen damit in eine weisse zähe Masse. In kaltem Alkohol ist die Verbindung unlöslich, durch anhaltendes Waschen aber werden die Krystallflächen matt, und wenn man sie damit kocht, so scheidet sich neutrales anacardsaures Bleioxyd ab, während Essigsäure gelöst bleibt. Aether zerlegt die Verbindung in darin unlösliches essigsaures Bleioxyd und lösliches saures anacardsaures Bleioxyd, welches bei Verdampfung des Lösungsmittels als harzige Masse zurückbleibt. Lässt man die ätherische Lösung längere Zeit verschlossen stehen, oder zersetzt man dieselbe mit Alkohol, so zerfällt das Salz in freie Säure und unlösliches neutrales anacardsaures Bleioxyd.

Anacardsaures Eisenoxyd: $2 Fe_2 O_3 . 3 C_{44} H_{30} O_5 + Fe_2 O_3 . 3 HO + 6 HO$. Alkoholische Lösungen von Eisenchlorid und Anacardsäure in dem Verhältniss mit einander gemengt, dass auf je 3 Aeq. von letzterer 2 Aeq. des ersteren kommen, geben bei tropfenweisem Zusatz von Ammoniak einen dunkelbraunen harzigen Absatz, der jedoch nicht alle Anacardsäure enthält, löslich in Aether, unlöslich in Alkohol und Wasser, und nach dem Trocknen hart und leicht zerreiblich ist. Bei 60°C. getrocknet ist er nach obiger Formel zusammengesetzt. Giesst man auf einmal so viel Ammoniak hinzu, dass die Säure gerade neutralisirt wird, so bildet sich ein rothbrauner Niederschlag, in welchem die beiden Atome Wasser der krystallisirten Säure durch 2 Aeq. Eisenoxyd vertreten zu sein scheinen. Durch Zusatz von mehr Ammoniak, als zur Neutralisation der Säure nöthig ist, bildet sich dann ein noch basischeres Salz. Diese verschiedenen Niederschläge sind meistens Gemenge mehrerer Verbindungen.

Anacardsaures Eisenoxydul wird durch Fällung von schwe-

felsaurem Eisensalz mit anacardsaurem Ammoniumoxyd erhalten, es ist ein weisser an der Luft bald dunkel werdender Niederschlag.

Anacardsaures Kali, neutrales, $2\,KO \,.\, C_{44}H_{30}O_5$, erhält man durch Versetzen einer nicht zu starken, vollkommen kaustischen Kalilauge mit Anacardsäure, so lange sich diese ohne Trübung darin auflöst. Wasser zersetzt das Salz nicht, leitet man aber in die Lösung Kohlensäure, so scheiden sich weisse Flocken ab, welche saures anacardsaures Kali, $\left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{44}H_{30}O_5$, sind. Man trocknet die Flüssigkeit sammt dem Niederschlage über Schwefelsäure ein, zieht das saure anacardsaure Salz durch Aether aus, und erhält dies beim Verdampfen des Aethers als weisse, amorphe, in Alkohol und Wasser leicht lösliche, aber schon durch geringe Mengen fremder Salze daraus abscheidbare Masse.

Anacardsaurer Kalk: $2\,CaO \,.\, C_{44}H_{30}O_5 + 2\,HO$. Versetzt man eine alkoholische Lösung von Anacardsäure mit alkoholischer Chlorcalciumlösung, so entsteht kein Niederschlag, Zusatz von Ammoniak bewirkt aber einen gelatinösen, bisweilen körnigen Niederschlag. Ersterer trocknet zu braunen, schwer zu pulvernden Stücken ein und besitzt eine obiger Formel entsprechende Zusammensetzung, wenn er bei 60°C. getrocknet wird. Versucht man denselben im Wasserbade bei 100°C. zu trocknen, so scheint er 1 Aeq. Wasser zu verlieren, entwickelt aber dabei einen starken Geruch, der auf Zersetzung schliessen lässt.

Anacardsaures Silberoxyd: $\left.\begin{matrix}AgO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{44}H_{30}O_5$. In concentrirten alkoholischen Lösungen von Anacardsäure wird durch neutrales salpetersaures Silberoxyd ein schwerer, weisser, pulveriger Niederschlag erzeugt. Das Salz ist in Alkohol bei Gegenwart von freien Säuren sehr leicht löslich, deshalb bleibt ein Theil in der frei werdenden Salpetersäure gelöst, um so mehr, je verdünnter die Lösung ist, wenn man nicht etwas Ammoniak zufügt. Hat man viel davon zugesetzt, so schwärzt sich der Niederschlag leicht durch die Einwirkung des Lichtes, ja selbst im Dunkeln beim vollständigen Trocknen, und es findet theilweise Oxydation der Säure statt. Der ohne oder bei Zusatz von wenig Ammoniak entstehende Niederschlag ist wenig empfindlich gegen das Licht, kann bei 80°C. getrocknet werden und zersetzt sich erst bei 130°C., wo er zu einer stahlblauen Masse zusammenschmilzt.

Das anacardsaure Kobaltoxydul schlägt sich mit violetter, das Nickelsalz mit weisser Farbe nieder. *(V.) Fe.*

Analcim ist ein zu den Zeolithen (s. d.) gehöriges Mineral, dessen chemische Zusammensetzung durch die chemische Formel $3\,NaO \,.\, 2\,SiO_3 + 3\,(Al_2O_3 \,.\, 2\,SiO_3) + 6\,HO$ ausgedrückt werden kann, welche eine procentale Zusammensetzung von 55,2 Kieselsäure, 22,9 Thonerde, 13,9 Natron und 8,0 Wasser erfordert und womit die Analysen von H. Rose, Awdejew, Connell, v. Waltershausen u. A. nahe übereinstimmen. In einigen Varietäten des Analcim, wie namentlich von Niederkirchen in Baiern, ist ein Theil des Natrons durch Kalk ersetzt, im Analcim von den Cyclopen-Inseln durch Kali. Das chemische Verhalten des Analcims ist wie das der anderen Zeolithe. Seine Krystallform ist tesseral, gewöhnlich leucitoëdrisch, oder auch eine Combination von Hexaëder und Leucitoëder. Die Krystalle sind

meist zu Drusen, mitunter auch zu körnigen Aggregaten verbunden. Spaltbarkeit hexaëdrisch, sehr unvollkommen, Bruch uneben. Härte zwischen Apatit und Orthoklas. Specif. Gewicht = 2,1 bis 2,24. Im reinsten Zustande farblos und durchsichtig; auch weiss bis grau und fleischroth vorkommend. Nach Brewster polarisirt der Analcim das Licht auf eine eigenthümliche Art, welche auf eine Molecular-Gruppirung schliessen lässt, die wesentlich verschieden von der anderer tesseral krystallisirender Körper ist. Findet sich als häufiger Begleiter vulcanischer und plutonischer Gesteine, in Drusenräumen und Spalten derselben. — Der Cuboit Breithaupt's ist ein am Magnetberge Goroblagodat am Ural vorkommender Analcim, der durch sein Auftreten in derben und deutlich spaltbaren Massen, durch grünlich-graue bis berggrüne Farbe und durch ein etwas höheres specifisches Gewicht, 2,24 bis 2,28 charakterisirt ist. Henry hat in chemischer Beziehung die Identität desselben mit Analcimen anderer Fundstätten dargethan. — In einer sehr interessanten Beziehung zum Analcim steht der Pikranalcim (s. d.). *Th. S.*

Analyse, absorptiometrische. Nach Bunsen's Versuchen kann die Bestimmung der Absorptionscoëfficienten eines Gasgemenges sowohl zur qualitativen wir zur quantitativen Untersuchung desselben dienen, wie dies in dem Artikel Absorption (S. 43 dieses Bandes) näher angegeben ist. *Fe.*

Analyse, anorganische. Der Zweck der chemischen Analyse ist die Ermittelung der Zusammensetzung irgend eines Körpers; die anorganische Analyse insbesondere beschäftigt sich nur mit der Untersuchung anorganischer Körper. Sie zerfällt in die qualitative Analyse, welche lehrt, wie man die Bestandtheile eines Körpers ihrer Qualität nach erkennt und wie man dieselben von einander scheidet, und in die quantitative Analyse, welche die Verfahrungsweisen feststellt, nach welchen man die Gewichts- oder Volumverhältnisse der qualitativ vorher ermittelten Bestandtheile eines anorganischen Körpers bestimmt. Die qualitative Analyse muss demnach der quantitativen stets vorangehen.

Die Methoden der chemischen Analyse und zwar ebensowohl die der qualitativen Erkennung, als die der quantitativen Bestimmung beruhen auf den Eigenschaften, dem chemischen und physikalischen Verhalten der Elemente und ihrer Verbindungen. Die genaue und gründliche Erforschung dieser Eigenschaften bilden das Fundament der chemischen Analyse, und indem letztere in ihrer Ausbildung und Vervollkommnung damit stets gleichen Schritt hielt, gestalteten sich ihre Methoden zu den hauptsächlichsten Hülfsmitteln zum sicheren Voranschreiten der Wissenschaft, zur Erkenntniss der Naturgesetze.

Unter den verschiedenen Richtungen der Chemie ist die analytische eine der jüngsten. Vor wenigen Jahrzehenden, wo die Eigenschaften und Verbindungen vieler Elemente noch unbekannt oder nicht gehörig erforscht waren, war die anorganische Analyse eine der schwierigsten Aufgaben; der Analytiker hatte allen Scharfsinn nöthig, um Unbekanntes vom Bekannten zu unterscheiden. Damals war die Entdeckung eines neuen Metalls, einer neuen Erde von grosser Wichtigkeit, denn die Analyse erhielt dadurch neue und dauerhafte Stützen. Gegenwärtig ist die Analyse mit den Fortschritten der Wissenschaft eine Kunst

geworden, welche in feste Regeln gebracht ist. Die Entdeckung eines neuen Körpers ist oft weniger schwierig, als die Ausmittelung seiner Natur und Verbindungen geworden, und dies ist gerade der Punkt, wo der abgeschlossene Theil einer Wissenschaft als völlig ausgebildet und als einem Jeden zugängliches Gemeingut betrachtet werden kann.

Die synthetische Chemie und die Darstellung von chemischen Präparaten überhaupt hatte schon einen ziemlichen Umfang erlangt, ehe noch für die analytische Chemie, in dem Sinne, wie wir sie heute auffassen, auch nur die Grundlagen vorhanden waren. Sehr vereinzelt findet sich nur in früherer Zeit die Erkenntniss und die Anwendung von Thatsachen in dem Sinne der analytischen Chemie.

Die analytische Chemie verfolgt, wie schon erwähnt, zwei innig verwachsene Zwecke, 1) in Substanzen von unbekannter Zusammensetzung die Bestandtheile nachzuweisen, und 2) für Substanzen, deren Bestandtheile qualitativ bekannt sind, die Mengenverhältnisse von diesen Bestandtheilen zu bestimmen.

Die frühesten analytisch-chemischen Angaben betreffen sowohl die qualitative als die quantitative Richtung. Die Nothwendigkeit Verfälschungen erkennen zu lernen leitete zur ersteren; das Interesse in zusammengesetzten Substanzen (Metalllegirungen oder Erzen), deren Werth von dem Gehalt an Einem Bestandtheil vorzugsweise abhängt, die Menge desselben bestimmen zu können, zu der letzteren.

So wird schon im ersten Jahrhundert unserer Zeitrechnung angegeben, dass Grünspan, welcher mit Eisenvitriol verfälscht ist, ein mit Galläpfeln gebeiztes Papier schwärzt. So findet sich zu derselben Zeit bereits eine Kenntniss der Cupellation.

Eine Ausbildung der analytischen Chemie war aber so lange nicht möglich, als der Begriff der chemischen Verbindung nicht erkannt war und die Ueberzeugung von der Unveränderlichkeit chemischer Elemente sich noch nicht festgestellt hatte. Bis in das siebzehnte Jahrhundert war man in den meisten Fällen im Unklaren, ob ein aus einer Substanz dargestellter Körper ein Educt oder ein ganz neu geschaffenes Product sei; noch in jener Zeit hielten Viele die Niederschlagung von Kupfer bei Einwirkung von Eisen auf eine Lösung von blauem Vitriol nicht für eine Ausscheidung von schon vorhanden gewesenem Kupfer, sondern für eine Neuschaffung dieses Metalls, für eine Umwandlung des Eisens in Kupfer. So lange solche Ansichten nicht gründlich berichtigt waren, konnte die analytische Chemie nicht auf festeren Boden kommen. Die Versuche über Mineralwasser-Analyse aus dem sechzehnten und dem Anfang des siebzehnten Jahrhunderts haben der analytischen Chemie nur geringe Förderung gebracht.

Die Aufgabe der analytischen Chemie zuerst klar erkannt und in dem heutigen Sinne, wenn auch nur mit sehr beschränkten Mitteln, an der Verfolgung dieser Aufgabe gearbeitet zu haben — dies Verdienst kommt Boyle in der zweiten Hälfte des siebzehnten Jahrhunderts zu, welcher auch diesem Zweig der Chemie den noch heute gebrauchten Namen beilegte. Er zuerst stellte den Begriff der chemischen Elemente, der für die Chemiker nicht weiter zu Ungleichartigem zerlegbaren Körper mit Bestimmtheit auf; er zuerst suchte nach Methoden, um genauer zu bestimmen, welche von den unzerlegbaren Körpern oder von bekannten Verbindungen derselben in Substanzen, deren Zusammensetzung unbekannt ist, enthalten sind. Wenn auch für diese Methoden schon Eini-

ges vorgearbeitet, einige Reagentien z. B. schon früher geprüft waren, so hat er doch die Anwendung derselben von einem allgemeineren Gesichtspunkt gelehrt. An die Verfahrungsweisen der neueren Zeit erinnert, dass er die Schwefelsäure in Flüssigkeiten durch die Fällung mit Kalksalzen und umgekehrt den Kalk mittelst Schwefelsäure nachwies, Silber und Salzsäure als sich gegenseitig anzeigende Reagentien anwendete, Eisen mit Galläpfeltinctur, Kupfer durch die blaue Färbung mit Ammoniak nachwies u. s. w.

Boyle eröffnete in der Entwickelung der Chemie ein Zeitalter, welches nach seiner hauptsächlichsten Richtung als das der qualitativen Untersuchungsweise, nach seiner hauptsächlichsten Theorie als das der Phlogistontheorie bezeichnet wird. Während dieses Zeitalters macht die qualitative analytische Chemie stete Fortschritte; die Aufzählung derselben liegt ausser dem Bereich dieser kurzen historischen Einleitung.

Die quantitative analytische Chemie bleibt in dieser Zeit, wo den Gewichtsverhältnissen überhaupt weniger Bedeutung beigelegt wurde, zurück. Bis zur zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts beschränkte sich die qualitative Analyse auf die Dokimasie, die Probirkunst. Die letzten Anhänger der Phlogistontheorie suchten indessen bereits für einzelne chemische Verbindungen die quantitative Zusammensetzung festzustellen. In ausgedehnterer und erfolgreicherer Weise war dies der Fall, seitdem die Gewichtsverhältnisse den Anhaltspunkt und Prüfstein für die chemischen Forschungen und Theorien abgaben, seitdem Lavoisier das Zeitalter der quantitativen Untersuchungsweisen einleitete. Von jener Zeit, aus den letzten siebzig bis achtzig Jahren, datiren im Allgemeinen fast Alle quantitativen Verfahren, durch welche die Kenntniss der Zusammensetzung der Körper ermöglicht und gefördert wurde. Die empirischen Resultate, welche so erlangt wurden, befähigten zur Erkenntniss theoretischer Wahrheiten — der Aequivalenten- und Atom-Theorie, der Lehre von den multiplen Proportionen u. a. — die wiederum der analytischen Chemie zu den schätzbarsten Controlen wurden und den Resultaten derselben allmälig einen Grad von Zuverlässigkeit zu Theil werden liessen, welchen ein nur empirisches Forschen nie hätte erlangen oder ermöglichen können.

Bis in die neuere Zeit war die Wage das einzige für genauere quantitative Bestimmungen angewendete Instrument. Aus den Volumverhältnissen von Flüssigkeiten, welche eine bestimmte Einwirkung auf einander ausüben, auf Gewichtsverhältnisse zu schliessen, erschien als ein Nothbehelf zu der Zeit, wo — zu Ende des vorigen Jahrhunderts — Descroizilles die Menge des wirksamen Bestandtheils im Bleichkalk mittels Indiglösung zu ermitteln suchte. Später zeigte Gay-Lussac durch sein Verfahren Silber zu probiren, welcher Genauigkeit die Anwendung dieses Princips fähig ist, und die volumetrische Analyse (vergl. diesen Artikel) hat seitdem als in vielen Fällen bequemer und häufig ebenso genaue, wenn nicht genauere Resultate als die Gewichts-Analyse gebend, sich der letzteren, auf welcher sie indess immerhin fusst, an die Seite gestellt.

Wie schon erwähnt, muss die qualitative Analyse der quantitativen stets vorhergehen. Ehe man sich damit beschäftigt, die Bestandtheile einer Verbindung dem Gewicht nach zu bestimmen, muss man wissen, welche Bestandtheile überhaupt darin vorhanden sind; es ist unmöglich,

das Verfahren zur quantitativen Analyse festzustellen, bevor man die vorhandenen Körper selbst kennt. Beide Arten der Analyse setzen die vollkommenste Bekanntschaften mit allen chemischen Arbeiten voraus; aber die qualitative Analyse insbesondere stellt die Kenntnisse und den Scharfsinn des Chemikers auf die Probe. Man muss eine grosse Vertrautheit mit dem Gange besitzen, den man einschlagen muss, um die Bestandtheile eines Körpers zu ermitteln, und muss den Weg schon öfters zurückgelegt haben, ehe man dahin gelangt, alle Fehltritte zu vermeiden. Am besten verschafft man sich diese Uebung in dem Laboratorium eines praktischen Chemikers; das Bekanntwerden mit einer Menge von Handgriffen, Vorsichtsmaassregeln, sehr unbedeutend scheinenden Kleinigkeiten, welche aber die Arbeiten erleichtern und ihnen eine grosse Sicherheit geben, kann man sich auf keine schnellere und gründlichere Weise verschaffen. Die Ausführung einer guten quantitativen Analyse ist ebenfalls keine leicht Aufgabe; es gehört ein grosser Aufwand von Zeit, Geduld und Genauigkeit wie strenge Gewissenhaftigkeit dazu, wenn die Analyse jeder Anforderung genügen soll.

Die Ausführung einer qualitativen Analyse besteht im Allgemeinen darin, dass man den zu untersuchenden Körper in Berührung bringt mit anderen Körpern von bekannten Eigenschaften, welche man Reagentien nennt. Man sucht damit Reactionen, deutlich wahrnehmbare Erscheinungen, Veränderungen des Zustandes, der Form oder der Farbe, welche in der Regel auf chemischen Verbindungen oder Zersetzungen beruhen, hervorzubringen. Die als Reagentien angewendeten Körper sind Säuren, Basen, Salze oder auch einfache Stoffe; es liegt auf der Hand, dass dieselben vollkommen rein sein müssen.

Mittelst der Reagentien stellt der Chemiker Fragen an einen Körper, ob er als Bestandtheile die oder jene Gruppe unter sich chemisch ähnlicher Elemente oder ob derselbe nur dieses oder jenes Glied dieser Gruppen enthält. Die eintretende Reaction oder ihr Ausbleiben ist die Antwort hierauf. Ist die Frage gestellt, mit sorgfältiger Erfüllung der Bedingungen, unter welchen bei dem angewendeten Reagens die erwartete Reaction eintreten kann, so ist die Antwort stets eine entscheidende; sie führt dagegen irre oder lässt Zweifel, wenn der Fragesteller keine oder ungenügende Rücksicht nimmt auf die genannten Bedingungen, d. h. auf die Eigenschaften, das chemische Verhalten der durch das Reagens neu zu erzeugenden oder auch nur aus ihrer Verbindung abgeschiedenen Körper, welche die erwartete Reaction hervorbringen können. Entweder werden die Reagentien in flüssigem, aufgelöstem Zustande mit dem ebenfalls in Lösung befindlichen zu analysirenden Körper in Berührung gebracht. Es ist dies dann die Untersuchung auf nassem Wege. Oder man nimmt die Analyse auf trockenem Wege vor, man lässt die Körper in hoher Temperatur, in der Glühhitze auf einander einwirken, indem man Erscheinungen der Oxydation oder Reduction oder auch der doppelten Zersetzung hervorzurufen sucht, ähnlich wie bei dem Verfahren mit den gelösten Substanzen. Zu diesen Untersuchungen ist die Kenntniss der Anwendung des Löthrohrs und des Verhaltens der Körper in der Flamme, die man mittelst dieses wichtigen Hülfsmittels der chemischen Analyse hervorbringen kann, erforderlich. (Vergl. den Art. Löthrohr.)

Manche Reagentien zeigen gegen eine begränzte Anzahl, eine Gruppe von Elementen oder deren Verbindungen ein gleiches oder ähn-

liches Verhalten, man kann sie deshalb nur zur Erkennung und Scheidung der Körper nach Gruppen gebrauchen. Sie heissen deshalb allgemeine Reagentien oder allgemeine Scheidungsmittel. Andere dienen zur sicheren Erkennung der einzelnen Glieder der Gruppe; die Anwendung und Auswahl der letzteren beruht auf der Kenntniss des charakteristischen Verhaltens jedes einzelnen Elements oder jeder einzelnen seiner Verbindungen. Sie heissen deshalb charakteristische Reagentien. Ihre Zahl ist weit grösser als die der allgemeinen Reagentien, ihre Natur fast so mannigfaltig und wechselnd, als die des zu prüfenden Körpers, ihre Empfindlichkeit ist abhängig von der Löslichkeit oder Unlöslichkeit, der Farbenintensität und anderen physikalischen oder chemischen Eigenschaften der durch sie hervorgerufenen neuen Verbindungen u. s. w. Ihre Anwendung ist häufig wechselseitig, d. h. der Körper, welchen man an seinem charakteristischen Verhalten zu einem bestimmten anderen erkennt, kann in der Regel umgekehrt und gestützt auf dasselbe Verhalten zu einem charakteristischen Reagens für die Elemente oder deren Verbindungsformen werden, welche in diesem letzteren enthalten sind. So ist Jod ein charakteristisches Reagens auf Stärkmehl und Stärkmehl umgekehrt auf Jod; mit Ferrocyankalium erkennt man ein Eisenoxydsalz, mit Ferridcyankalium ein Eisenoxydulsalz; umgekehrt dient ein Eisenoxydsalz zur Erkennung des Ferrocyans, ein Eisenoxydulsalz zu der des Ferridcyans u. s. w.

Der Analytiker hat nicht bloss festzustellen, dass in einer Verbindung diese oder jene Körper vorhanden sind, er hat auch nachzuweisen, dass keine anderen als die wirklich gefundenen zugegen sind. Schon hieraus ist ersichtlich, dass man den zu untersuchenden Körper nicht aufs Gerathewohl mit einem beliebigen Reagens zusammenbringen darf. Es muss eine gewisse Ordnung, eine Reihenfolge, ein methodischer Gang in der Anwendung der Reagentien befolgt werden, der für alle unorganischen Substanzen derselbe ist, welches auch ihre Bestandtheile seien. Dieser systematische Weg, der nur von Geübteren in gewissen Fällen verlassen und ohne Gefahr abgekürzt werden kann, führt — wie unten gezeigt werden soll — durch Anwendung der allgemeinen Scheidungsmittel, durch Theilung zu immer kleineren sich chemisch ähnlich verhaltenden Gruppen von Körpern und zuletzt zu jedem einzelnen Glied einer jeden Gruppe, welches durch Anwendung der speciellen oder charakteristischen Reagentien erkannt wird. Will man nur das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein eines bestimmten Körpers feststellen, handelt es sich also nicht um die genaue und vollständige Analyse, so lässt sich in vielen Fällen das charakteristische Reagens vor dem allgemeinen in Anwendung bringen.

A. Voruntersuchung fester Körper und Ueberführung derselben in den flüssigen gelösten Zustand.

Der Analytiker hat sich bei der qualitativen Untersuchung eines festen Körpers vor allem Anderen durch genaue Beachtung der physikalischen Eigenschaften desselben Aufschlüsse über seine Natur im Allgemeinen zu verschaffen. Diese Aufschlüsse erhält man durch die der eigentlichen qualitativen Analyse auf nassem Wege vorangehende Prüfung auf trockenem Wege, welche neben der gleichzeitigen Beachtung der physikalischen Beschaffenheit (Form, Farbe, Glanz, Härte, specifisches Gewicht u. s. w.) das Verhalten des Körpers in hö-

herer **Temperatur** für sich, bei Luftzutritt oder bei Gegenwart anderer, meist Zersetzung oder auch einfache Lösung bedingender chemischer Verbindungen einschliesst. Durch sie wird die chemische Natur des zu untersuchenden Körpers und namentlich die Qualität der vorhandenen Metalle oder ihrer Oxyde, sowie auch die Säuren oder die sie vertretenden Metalloide nach Gruppen, in vielen Fällen nach den einzelnen Gliedern festgestellt.

1) Man erhitzt den Körper in einer trockenen Probirröhre, auf Kohle oder Platinblech. Es können sich hierbei verflüchtigen: Wasser, Ammoniak-, Quecksilber-, Arsenverbindungen, Schwefel und seine Säuren. Organische Verbindungen zersetzen sich, meist unter Abscheidung von Kohle und Entwickelung von brennbaren Gasen. Das sich entwickelnde Wasser hat man zu prüfen, ob es saure oder alkalische Reaction besitzt. Treten Gase auf, so ist zu untersuchen, ob dieselben brennbar sind, ob das Verbrennen davon unterhalten wird oder nicht. Sehr sauerstoffreiche Körper, salpetersaure, chlorsaure, überchlorsaure, jodsaure Salze verpuffen auf Kohle erhitzt; die meisten Salze der Alkalien, auch einige der alkalischen Erden schmelzen, ohne Verflüchtigung und ohne Aenderung der Farbe; sie färben nach starkem Glühen in der inneren Flamme Curcumapapier braun; ebenso schmelzen manche Silicate, namentlich die Zeolithe, wenn man einen dünnen Splitter derselben in einer Zange mit Platinspitzen in der Löthrohrflamme stark erhitzt. Borsaure Salze, Alaun blähen sich stark auf; andere Salze, wie Kochsalz, decrepitiren. Die meisten regulinischen Metalle schmelzen leicht vor dem Löthrohr, wie Antimon, Blei, Zinn, Wismuth, Tellur, Kadmium, Zink, unter Bildung von Beschlägen; andere schwieriger, wie Silber, Kupfer, Gold; andere gar nicht, wie die Platinmetalle, Eisen, Nickel, Kobalt, Molybdän und Wolfram. Unschmelzbar oder schwerschmelzbar, ohne Aenderung der Farbe, sind die Erden, die alkalischen Erden und ihre Salze; sie leuchten meistens beim Erhitzen mit weissem Licht; die Erden reagiren nach dem Glühen nicht alkalisch. — Viele Metalloxyde oder ihre Salze färben sich dunkler beim Erhitzen, so Zinkoxyd, Zinnoxyd, Titansäure, Niobsäure, Antimonsäure gelb, Bleioxyd, Wismuthoxyd, manche chromsaure Salze, Quecksilberoxyd braun bis schwarz u. s. w.

2) Man befeuchtet die auf Kohle geglühte Masse mit einem Tropfen einer Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxydul und glüht nochmals stark vor dem Löthrohr. Aus der entstehenden, nach dem Erkalten zu beurtheilenden Farbe lässt sich auf die Anwesenheit folgender Körper schliessen: ein blaues Glas liefern phosphorsaure, borsaure und kieselsaure Alkalien, eine blaue unschmelzbare Masse geben Thonerde, manche phosphorsaure Erden und Kieselerde; Zinkoxyd und Titansäure werden gelblichgrün, Zinnoxyd bläulichgrün, Antimonsäure und Niobsäure schmutziggrün, Magnesia und Tantalsäure fleischroth, Baryt braun, Beryllerde, Kalk, Strontian grau.

3) Man erhitzt eine kleine Probe der Substanz auf dem Oehr eines Platindrahts (bei metallischen Substanzen auf der Kohle) mit der blauen Löthrohrflamme und beobachtet die Färbung der Flammenspitze. Eine auftretende gelbe Färbung deutet auf Natron (oder ein Gemenge von Natron und Kali), eine violette auf Kali, eine carminrothe auf Lithion oder Strontian, eine

gelbrothe auf Kalk, eine gelbgrüne auf Baryt oder Molybdänsäure, eine grüne auf Kupferoxyd, Phosphorsäure, Borsäure, Tellur, eine blaue auf Arsen, Antimon, Blei, Selen oder Chlorkupfer. Die Färbung tritt in vielen Fällen deutlicher hervor, wenn man die Substanz vorher schwach mit Salzsäure befeuchtet oder etwas Chlorsilber zusetzt; borsaure und phosphorsaure Verbindungen zeigen die Färbung besser beim Befeuchten mit Schwefelsäure.

4) Man behandelt eine Probe der Substanz in der Reductionsflamme mit Soda oder mit Soda und Cyankalium. Die meisten Arsenverbindungen liefern hierbei den charakteristischen Knoblauchgeruch; alle Schwefel- (Tellur- oder Selen-) Verbindungen geben eine, nach dem Befeuchten blankes Silber schwärzende Masse, Zinn, Silber, Kupfer- und Goldverbindungen liefern glänzende ductile Flitter, Nickel, Kobalt, Eisen, Molybdän, Wolfram, Platinmetalle werden zu einem grauen unschmelzbaren Pulver reducirt; Antimonverbindungen liefern ein sprödes Metall und einen weissen leicht flüchtigen Beschlag, Wismuth neben sprödem Metall einen braungelben, Blei neben ductilem Metall einen gelben Beschlag. Zink liefert einen weissen, in der Oxytionsflamme nicht flüchtigen, Cadmium einen braunrothen Beschlag.

5) Man erhitzt eine Probe der Substanz in einer an beiden Enden offenen schief gehaltenen Glasröhre. Es liefern hierbei riechende Gase: Schwefelmetalle nach brennendem Schwefel, Selenmetalle nach faulem Rettig, Arsenmetalle nach Knoblauch, manche Ammoniaksalze nach Ammoniak, Fluormetalle (besonders auf Zusatz von Phosphorsalz) Fluorwasserstoffsäure. Ein metallischer Anflug kann sich mit Arsen- oder Quecksilberverbindungen, ein weisser Anflug mit Arsen-, Antimon- und Tellurmetallen, mit Bleiglanz und manchen Ammoniaksalzen erzeugen. Ein geschmolzenes Sublimat bildet sich mit vielen Schwefel- und Selenmetallen, auch mit Schwefelarsen u. s. w. Alle Hydrate oder hygroskopisches Wasser enthaltenden Substanzen liefern Wassertropfen; es ist zu prüfen, ob das entweichende Wasser eine saure oder alkalische Reaction besitzt.

6) Man bringt eine Probe der Substanz mit etwas metallischem Zink und verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure in Berührung: mehrere Metallsäuren werden hierdurch, mit Aenderung der ursprünglichen Farbe, zu niedrigeren Oxyden reducirt. Bei Gegenwart von Titansäure wird die Flüssigkeit violett; bei Wolframsäure blau, Molybdänsäure blau, grün und braun, Tantal- und Niobsäure blau und braun, Chromsäure grün.

Nachdem man sich durch die Vorprüfung auf trockenem Wege vergewissert hat, welcher Classe von Verbindungen der zu untersuchende Körper angehört, sucht man ihn in die zur qualitativen Analyse auf nassem Wege allein geeignete Form, nämlich in den flüssigen (gelösten) Zustand überzuführen. Dieser Operation muss in vielen Fällen die Ueberführung des Körpers in den Zustand vorangehen, in welchem er zur Auflösung am geschicktesten ist; er muss, wenn es seine Beschaffenheit überhaupt erlaubt, feingepulvert, bisweilen auch geschlämmt werden. Dies ist namentlich unerlässlich bei Mineralien, besonders den Silicaten, sowie bei allen anderen sehr schwer löslichen, unlöslichen oder schwer zersetzbaren Verbindungen.

Die Lösungsmittel, deren man sich bei Untersuchung unorganischer Körper bedient, sind Wasser, Salzsäure, Salpetersäure und Königswas-

ser. Man versucht zuerst, ob sich der Körper vollständig, theilweise oder gar nicht in Wasser löst, indem man ihn mit der zwölf- bis zwanzigfachen Menge des letzteren erwärmt; bei theilweiser Löslichkeit hinterlässt die vom ungelösten Antheil abfiltrirte und auf blankem Platinblech verdampfte Flüssigkeit einen deutlich sichtbaren Rückstand; bei völliger Unlöslichkeit findet dies nicht statt. Man prüft die wässerige Lösung ausserdem, ob sie gegen Reactionspapiere sich neutral, sauer oder alkalisch verhält. Löst sich ein Körper nur theilweise in Wasser (und in der Regel hat man es alsdann mit einem Gemenge mehrerer, gegen Lösungsmittel verschieden sich verhaltender Substanzen zu thun), so hat man alsdann die Bestandtheile des aufgelösten und unaufgelösten Theils für sich auszumitteln. Löst er sich nicht in Wasser, so versucht man die Wirkung von verdünnter und concentrirter Salzsäure, indem man hierbei auf eine Entwickelung von Gasarten oder Abscheidung fester Zersetzungsproducte achtet. Kohlensaure Verbindungen entwickeln kohlensaures Gas unter Aufbrausen, Superoxyde, chromsaure oder chlorsaure Salze u. s. w. entwickeln Chlorgas, Cyanmetalle liefern Blausäure, viele Schwefelmetalle geben Schwefelwasserstoff, schwefligsaure und unterschwefligsaure Salze schweflige Säure, letztere unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel. Mehrere regulinische Metalle (Eisen, Zink, Zinn etc.) entwickeln mit Salzsäure Wasserstoffgas; bei Arsengehalt Arsenwasserstoff, bei Antimongehalt Antimonwasserstoff. Die Salzsäure löst den Körper, bei wiederholter Behandlung damit, entweder vollkommen auf oder sie hinterlässt einen Rückstand; im letzteren Falle hat man meistens schon die vollständige Scheidung von einem oder mehreren Bestandtheilen bewirkt; aus diesem Grunde ist der unauflösliche Rückstand für sich zu untersuchen. Er kann aus einer der löslichen beigemengten, durch Salzsäure nicht zersetzbaren Verbindung oder aus einem Zersetzungsproduct derselben bestehen. Aus höheren Schwefelmetallen kann Schwefel, aus vielen Silicaten gallertartige oder flockige Kieselsäure, aus wolframsauren Salzen gelbe Wolframsäure u. s. w. abgeschieden werden, oder es können sich unlösliche Chlorverbindungen von Silber, Blei oder Quecksilber erzeugen.

Ist der Körper in Salzsäure unlöslich oder hinterlässt er einen darin unlöslichen Rückstand, so hat man sein Verhalten gegen Salpetersäure oder Königswasser zu prüfen. Salpetersäure (oder Königswasser) verhält sich in vielen Fällen einfach als Lösungsmittel wie Salzsäure (bei phosphorsauren, arsensauren, kieselsauren, wolframsauren Verbindungen z. B.), bei anderen Körpern wird die Wirkung durch ihre oxydirende Kraft unterstützt oder geändert. So hinterlassen viele Schwefelmetalle bei Behandlung mit Salpetersäure Schwefel, der bei hinreichend fortgesetzter Einwirkung in gelben Tropfen sich abscheidet oder ganz verschwindet; man findet dann stets neu gebildete Schwefelsäure. Schwefelblei (Bleiglanz) hinterlässt bei der Behandlung mit Salpetersäure schwefelsaures Bleioxyd, Schwefelzinn oder Schwefelantimon verwandeln sich in weisse Oxyde, Schwefelquecksilber wird von Salpetersäure gar nicht angegriffen, von Königswasser aber leicht gelöst.

Die regulinischen Metalle lösen sich fast sämmtlich in Salpetersäure; wird ein regulinisches Metall von Salpetersäure gar nicht angegriffen, so enthält es Gold, Platin oder Iridium; Gold und Platin werden von Königswasser, Palladium auch von Salpetersäure gelöst. Zinn und Antimon verwandeln sich bei Behandlung mit Salpetersäure in weisse Oxyde (unlöslich im Ueberschuss der Säure); von Königswasser (oder

Salzsäure und chlorsaurem Kali) werden sie leicht gelöst, wenn ein Ueberschuss von Salpetersäure vermieden wird.

Ist ein Körper im feingepulverten Zustande weder in Wasser, noch in verdünnter oder concentrirter Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser, bei successiver Behandlung damit, löslich, oder wird er von diesen Säuren nicht in der Art zersetzt und angegriffen, dass sich schon hieraus bestimmte Schlüsse auf die Natur der unlöslichen Verbindung ergeben, so muss derselbe aufgeschlossen werden, damit seine Bestandtheile auf nassem Wege ermittelt werden können. Die Art der Aufschliessung hängt in vielen Fällen von dem Ergebniss der Vorprüfung ab, weshalb diese mit Sorgfalt auszuführen ist. In Säuren unlösliche (oder schwer lösliche) Substanzen sind folgende:

a) Schwefelsaure Salze (schwefelsaurer Baryt, -Strontian, -Kalk und -Bleioxyd). Sie geben alle mit Soda auf Kohle Oxyde; schwefelsaures Bleioxyd ausserdem ein Metallkorn; es wird beim Betropfen mit Schwefelammonium schwarz und löst sich in basisch weinsaurem Ammoniak. — Ihre Aufschliessung geschieht durch Schmelzen mit 3 bis 4 Thln. kohlensaurem Alkali, Behandeln mit Wasser und Lösen des Rückstandes in Säure. Schwefelsaurer Strontian und Kalk werden schon durch Digestion mit einer Lösung von kohlensaurem Natron aufgeschlossen; Gyps ist überdies etwas in Wasser löslich; schwefelsaures Bleioxyd wird am leichtesten durch Kochen mit kohlensaurem Ammoniak zersetzt.

b) Oxyde des Zinns und Antimons. — Sie geben mit Soda auf Kohle ductile oder spröde Metallkörner und färben sich mit Schwefelammonium. Sie werden durch Schmelzen mit 3 bis 4 Thln. kohlensaurem Alkali in Säuren löslich.

c) Kieselsäure und Silicate. — Sie geben mit Phosphorsalz ein Kieselskelett. Die Aufschliessung geschieht durch Schmelzen mit 3 bis 4 Thln. kohlensaurem Alkali oder einer alkalischen Erde und Behandeln mit Salzsäure, wo Kieselsäure abgeschieden wird, oder durch Behandeln mit Flusssäure und Schwefelsäure.

d) Fluormetalle (Flussspath). — Sie geben, mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, Fluorwasserstoffsäure, welche Glas ätzt, bei Gegenwart von Kieselsäure Fluorsilicium, welches mit Wasser eine Fällung giebt. Die Aufschliessung geschieht durch Schmelzung mit kohlensaurem Alkali unter Zusatz von Kieselerde.

e) Thonerde oder Aluminate. — Sie geben mit Kobaltsolution geglüht meist eine blaue, unschmelzbare Masse. Sie werden durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Alkali aufgeschlossen.

f) Chromoxyd (Chromeisenstein) liefert mit Phosphorsalz eine charakteristische grüne Perle. Die Aufschliessung geschieht durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali oder mit Borax, dann mit kohlensaurem Natron und Salpeter.

g) Titan-, Wolfram-, Tantal- und Niobsäure. — Sie geben mit Phosphorsalz eine blaue, violette oder (bei Eisengehalt) eine blutrothe Perle und mit Zink und Salzsäure eine Färbung. Sie werden durch Schmelzen mit 6 Thln. saurem schwefelsauren Kali aufgeschlossen.

h) Chlormetalle (Chlor-, Brom-, Jod-Silber), manche Schwefelmetalle (Schwefelmolybdän). — Erstere liefern mit Soda auf Kohle ein Silberkorn oder beim Erwärmen mit Cyankaliumlösung eine silberhaltige Flüssigkeit. Letztere geben beim Rösten schweflige Säure, das

Schwefelmolybdän ausserdem Molybdänsäure, mit Zink und Salzsäure blau werdend.

i) Regulinische Metalle (Osmium-Iridium oder Rückstand von Platinerzen). — Die Aufschliessung geschieht durch Glühen des mit Kochsalz gemengten Pulvers in Chlorgas.

k) Kohle. — Sie verschwindet beim starken Glühen an der Luft und liefert, mit Kupferoxyd erhitzt, Kohlensäure.

Hat die vorstehend angedeutete Vorprüfung kein entscheidendes Resultat für die weitere Behandlung der unlöslichen Verbindung gegeben, so schmilzt man sie stets als feines Pulver mit 4 Thln. kohlensaurem Natron-Kali unter Zusatz von etwas Salpeter, behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser und den ausgewaschenen Rückstand mit einer Säure. Bei allen Verbindungen, welche Arsen, Antimon, Blei, Wismuth u. s. w. enthalten, ist die Anwendung von Platintiegeln zu vermeiden.

B. Qualitative Untersuchung in Lösung befindlicher Körper.

Bei der qualitativen Untersuchung von Flüssigkeiten (von Lösungen, welche man nicht selbst bereitet hat) hat man vor Allem zu prüfen, ob sie gegen Reactionspapiere sich neutral, sauer oder alkalisch verhalten, und ob sie flüchtige oder nicht flüchtige Bestandtheile enthalten, was man durch Verdampfen eines Theils der Flüssigkeit auf dem Platinblech oder im Porcellanschälchen erfährt. Mit dem Rückstande stellt man die zur Voruntersuchung gehörenden Versuche an, mit Ausschluss derjenigen natürlich, welche die Auflösung bezwecken. Die Anstellung dieser Vorversuche darf nie unterlassen werden, da man bei sorgfältigem Verfahren sogleich auf die Gegenwart oder Abwesenheit ganzer Körpergruppen schliessen kann. So ist es selbstverständlich, dass man in einer Flüssigkeit, welche bei vorsichtigem Verdampfen keinen Rückstand lässt, nicht auf feuerbeständige Metalloxyde zu suchen hat; eine neutrale Flüssigkeit wird in der Regel nur Salze der Alkalien oder alkalischen Erden enthalten, da die Salze der meisten übrigen Metalloxyde eine saure Reaction zeigen. Ein Gehalt von freiem Alkali schliesst, namentlich bei Abwesenheit nicht flüchtiger organischer Verbindungen, alle in alkalischen Flüssigkeiten unlöslichen Oxyde aus; rührt die alkalische Reaction von einem kohlensauren Alkali her, so ist damit auch die Anwesenheit von alkalischen Erden eine Unmöglichkeit. (Ausnahmen hiervon machen jedoch Eisenoxyd, Kupferoxyd u. s. w. bei Gegenwart nicht flüchtiger organischer Stoffe, sowie die in Cyankalium oder in alkalischen Schwefelmetallen löslichen Oxyde, Cyanmetalle, Schwefelmetalle u. s. w.). Aus dem Vorhandensein gewisser Metalloxyde ergiebt sich öfters die Abwesenheit gewisser Säuren und umgekehrt; in einem regulinischen, vollkommen in Salzsäure löslichen Metall sucht man nicht auf Silber, in einem in reiner Salpetersäure löslichen nicht auf Gold, Antimon u. s. w.

Von der auf die eine oder andere Art erhaltenen Lösung eines festen Körpers bestimmt man nun einen Theil zur Aufsuchung der Metalle oder ihrer Oxyde, den anderen zur Aufsuchung der Säuren oder der sie vertretenden Körper.

I. Aufsuchung der Metalle oder ihrer Oxyde.

Das systematische Verfahren zur Aufsuchung der Metalle, welches fast ausschliesslich in Anwendung ist, beruht auf dem Verhalten der in Lö-

sung befindlichen Metalloxyde gegen Salzsäure, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Ammoniak, kohlensaures Ammoniak und fixe ätzende Alkalien. Es sind dieses die allgemeinen Scheidungsmittel für Metalloxyde. Man wird bemerken, dass sie, mit Ausnahme der letztgenannten, flüchtig sind, was den Vortheil hat, dass in Folge ihrer Anwendung die Flüssigkeit nur mit Substanzen vermischt wird, welche von dem zu untersuchenden Körper durch eine einfache Operation, durch blosse Anwendung einer höheren Temperatur und ohne Beihülfe anderer durch stärkere chemische Anziehung wirkender Stoffe getrennt und abgeschieden werden können. Durch ihre Anwendung bezweckt man, wie schon oben bemerkt, eine Theilung der vorhandenen Bestandtheile in bestimmte, ihren Gliedern nach bekannte Gruppen, wodurch ihre weitere Scheidung und Erkennung vorbereitet und vereinfacht wird. Der Grund, worauf sich diese Anwendung stützt, ergiebt sich aus dem Verhalten der Chlormetalle, Schwefelmetalle und der kohlensauren alkalischen Erden und Alkalien gegen Lösungsmittel. Es giebt:

1) Eine Anzahl von Chlormetallen, welche in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich oder schwerlöslich sind: Chlorsilber, Quecksilberchlorür und Chlorblei.

2) Eine Reihe von Schwefelmetallen, welche in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich sind. Sie werden alle aus der schwach angesäuerten Lösung der Metalle durch Schwefelwasserstoff gefällt. Diese Schwefelmetalle zerfallen, nach ihrem Verhalten gegen Schwefelalkalimetalle, in zwei Untergruppen:

a) Sulfosäuren. — Sie bilden mit löslichen Sulfobasen (Schwefelammonium, Schwefelkalium oder Schwefelnatrium) in Wasser lösliche salzartige Verbindungen. Es sind dies die höheren Schwefelverbindungen des Antimons, Arsens, Zinns, Golds, Platins, Iridiums, Molybdäns, Wolframs, Vanadins, Tellurs und Selens.

b) Sulfobasen. — Sie sind in Schwefelammonium, Schwefelkalium oder Schwefelnatrium unlöslich oder schwerlöslich: die Schwefelverbindungen des Quecksilbers, Silbers, Bleies, Kupfers, Kadmiums, Wismuths, Palladiums, Osmiums, Rhodiums und Ruthens.

3) Eine Reihe von Schwefelmetallen zerlegt (wie auch ihre Metalle) das Wasser bei Gegenwart verdünnter Säuren; sie sind in verdünnten Säuren löslich, entwickeln damit Schwefelwasserstoff und werden durch letzteren also aus sauren Lösungen nicht gefällt. Dies sind die Schwefelverbindungen des Nickels, Kobalts, Eisens, Urans, Mangans und Zinks.

4) Eine Reihe von Metallen, als Oxyd-Salze in Wasser gelöst, setzt sich mit Schwefelwasserstoff oder einem löslichen Schwefelmetall in Berührung nicht unter Bildung eines unlöslichen Schwefelmetalls und Wasser um. Sie werden durch Schwefelwasserstoff daher gar nicht, durch Schwefelammonium aber (wie auch durch Ammoniak) als in Wasser unlösliche Oxyde gefällt. Es sind dies die Oxyde des Aluminiums, Berylliums, Chroms, Tantals, Niobs, Cers, Lanthans, Didyms, Yttriums, Erbiums, Terbiums, Zirkons, Thoriums, Noriums und Titans. — Hieran reihen sich die nicht in Wasser, wohl aber in verdünnten Säuren löslichen Verbindungen der Erden und alkalischen Erden mit nicht flüchtigen Säuren, wie mit Phosphorsäure, Oxalsäure, Borsäure u. s. w.

5) Eine weitere Reihe von Schwefelmetallen ist (wie die ihnen entsprechenden Oxyde) in Wasser löslich. Sie werden durch Schwe-

felwasserstoff unter keinen Umständen gefällt. Dahin gehören die Schwefelverbindungen der Alkalimetalle und der Erdalkalimetalle. Sie zerfallen durch ihr Verhalten gegen kohlensaures Ammoniak (bei Gegenwart von Salmiak) in zwei Untergruppen:

a) In durch kohlensaures Ammoniak fällbare: Kalk, Strontian und Baryt. Ihre kohlensauren Salze sind in Wasser auch bei Gegenwart von Salmiak unlöslich; und in

b) durch kohlensaures Ammoniak nicht fällbare: Magnesia, Kali, Natron, Lithion und Ammoniak. Ihre kohlensauren Salze sind theils unlöslich in Wasser, aber löslich in Salmiak (Magnesia), theils löslich in Wasser. Die Verschiedenheit der Löslichkeitsverhältnisse der phosphorsauren Verbindungen dieser Basen giebt weitere Anhaltspunkte zu ihrer Erkennung und Scheidung.

Das Verhalten der bis jetzt bekannten fünfzig Metalle gegen die erwähnten allgemeinen Scheidungsmittel, sowie das gegenwärtig übliche allgemeine Verfahren zu ihrer qualitativen Nachweisung ergiebt sich leicht verständlich und übersichtlich aus der nachstehenden Tabelle (a. f. Seite).

Denken wir uns nun alle Metalle in Auflösung vorhanden und fragen wir: was wird geschehen, wenn wir diese Auflösung nach und nach mit Salzsäure, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium (und Salmiak) und kohlensaurem Ammoniak versetzen, so ist klar, dass diejenigen Metalle, deren Chlorverbindungen unlöslich sind, durch Salzsäure, diejenigen, deren Schwefelverbindungen in verdünnten Säuren unlöslich sind, durch Schwefelwasserstoff, diejenigen, deren Schwefelverbindungen, Oxyde oder Salze in neutraler oder ammoniakalischer Flüssigkeit unlöslich sind, durch Schwefelammonium, und diejenigen, deren kohlensaure Salze unlöslich sind, durch kohlensaures Ammoniak ausgefällt werden, während die übrigen (die Alkalien) in der Lösung zurückbleiben. Da die Schwefelverbindungen, welche in verdünnten Säuren unlöslich sind, auch aus neutraler Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden können, da die kohlensauren Salze der meisten basischen Metalloxyde (mit Ausnahme der der Alkalien) in Wasser unlöslich sind, so ist es klar, dass die angedeutete Reihenfolge in dem Zusatz der allgemeinen Scheidungsmittel eingehalten werden muss; es sind ausserdem noch folgende, bei einigem Nachdenken sich von selbst ergebende Regeln zu beobachten:

1) Die Mineralsäure, deren man sich zum Ansäuern der ursprünglichen Lösung bedient, ist Salzsäure oder auch Salpetersäure, beide im verdünnten Zustande und nicht in so grosser Menge, dass hierdurch die Bildung der Schwefelmetalle der ersten Gruppe verhindert werden könnte. Bei Anwendung von Salpetersäure gehen die Metalle, deren Chlorverbindungen unlöslich sind, ebenfalls in den Schwefelwasserstoffniederschlag über.

2) Die Fällung durch ein jedes der in Anwendung kommenden allgemeinen Scheidungsmittel muss vollständig geschehen. Gelindes Erwärmen befördert in fast allen Fällen die Abscheidung der entstehenden unlöslichen Verbindung. Mehrere Metalloxyde (Arsensäure, Molybdänsäure, die Oxyde von Gold, Platin und der meisten Platinmetalle) werden nur langsam ausgefällt; die Oxyde des Wolframs und Vanadins werden durch Schwefelwasserstoff gar nicht gefällt; sie sind in der Tafel aufgenommen, sofern ihre Schwefelmetalle (durch Fällung der mit Schwefelammonium versetzten Lösung mittelst einer verdünnten Säure erhalten) in Schwefelammonium löslich sind.

Verhalten der Lösungen der Metalloxyde zu Salzsäure, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und kohlensaurem Ammoniak, in ihrer successiven Anwendung.

Salzsäure.	Schwefelwasserstoff.			Schwefelammonium.			Kohlensaures Ammoniak.	
Oxyde, aus neutraler od. saurer Lösung als Chloride fällbar:	Oxyde, in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff, unter Fällung von Schwefel theilweise reducirbar:	Oxyde, welche aus saurer Auflösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Die Schwefelmetalle sind:		Oxyde, welche (bei Gegenwart von Salmiak) aus neutraler Lösung durch Schwefelammonium gefällt werden:			Oxyde, welche weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Schwefelammonium gefällt werden. Von ihnen werden durch kohlensaures Ammoniak:	
Bleioxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul.	Eisenoxyd, Chromsäure, Manganoxyd, Mangansäure.	löslich in Schwefelammonium.	unlöslich in Schwefelammonium.	als Schwefelmetalle.	als Oxyde.	als phosphorsaure oder oxalsaure Salze.	gefällt als kohlensaure Salze.	nicht gefällt.
		Antimonoxyd, Antimonsäure, Arsenige Säure, Arsensäure, Zinnoxydul, Zinnoxyd, Goldoxyd, Platinoxyd, Iridiumoxyd, Molybdänoxyde, Selenige Säure, Tellursäuren. ——— Vanadinoxyde, Wolframoxyde.	Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Silberoxyd, Bleioxyd, Kupferoxyd, Cadmiumoxyd, Wismuthoxyd, Palladiumoxydul, Osmiumoxyde, Rhodiumoxyde.	Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Eisenoxydul, Eisenoxyd, Uranoxydul, Uranoxyd, Manganoxydul, Zinkoxyd.	Thonerde, Beryllerde, Chromoxyd, Tantalsäure, Niobsäure, Ceroxydul, Lanthanoxyd, Didymoxyd, Yttererde, Erbiumoxyd, Terbiumoxyd, Zirkonerde, Thorerde, Norerde, Titansäure.	Magnesia, Kalk, Strontian, Baryt.	Kalk, Strontian, Baryt.	Magnesia, Kali, Natron, Lithion, Ammoniak.

3) Die Niederschläge, welche die einzelnen Gruppen bezeichnen, müssen durch Auswaschen mit Wasser von den noch in Lösung befindlichen Gliedern der nachfolgenden Gruppen befreit werden. Das Auswaschen geschieht, je nach Umständen, auf einem Filtrum oder auch durch Decantiren. Bei Anwesenheit von leicht oxydirbaren in verdünnten Säuren unlöslichen Schwefelmetallen setzt man dem Waschwasser etwas Schwefelwasserstoffwasser, bei den in Säuren löslichen Schwefelmetallen etwas Schwefelammonium zu. Um zu erfahren, ob nach Ausfällung einer Gruppe noch Glieder einer anderen, folgenden vorhanden sind, verdampft man zweckmässig eine nicht zu kleine Menge des Filtrats auf dem blanken Platinblech; bleibt, nach dem Glühen, kein deutlich sichtbarer Rückstand, so hat man auf fixe Bestandtheile überhaupt keine weitere Rücksicht zu nehmen. — Versäumt man das Einhalten der beiden Bedingungen (vollständige Fällung und Auswaschen der Niederschläge), so gehen die Glieder der verschiedenen Gruppen theilweise in einander über und man erhält in dem weiteren Verfolg des systematischen Gangs Reactionen, welche sich der Ungeübte nicht zu erklären weiss.

Durch Anwendung der weiteren allgemeinen Scheidungsmittel gelangt man sodann für die einzelnen Gruppen zu weiteren, in der Zahl der möglichen Glieder stets kleineren Unterabtheilungen und mit Hülfe der charakteristischen Reagentien endlich zur Constatirung der An- oder Abwesenheit der einzelnen Glieder derselben. Bei der Analyse anorganischer Substanzen hat man selten mehr als ein Dutzend Bestandtheile aufzusuchen, in der grossen Mehrzahl der Fälle ist durch die äussere Beschaffenheit des zu untersuchenden Objects, sowie durch die vorläufige Prüfung auf trockenem Wege die Natur der Hauptbestandtheile wenigstens angedeutet. In metallischen Fossilien wird man vorzugsweise schwere Metalle, in kieselsauren Verbindungen die Erden, alkalischen Erden, Alkalien, Eisen und Mangan aufzusuchen haben. Häufig ergeben sich schon aus der Farbe einer Lösung oder eines Niederschlags nützliche Andeutungen. So sind die Lösungen von Kupferoxyd-, Chromoxyd-, Molybdänoxyd- und Vanadinoxydsalzen blau oder grün, von Nickeloxydulsalzen grün, von Eisenoxydulsalzen hell blaugrün, chromsauren Salzen, Eisenoxydsalzen, von Goldsalzen, Platinoxydsalzen gelb, rothgelb oder braungelb, Kobaltsalzen roth u. s. w., wenn die Menge des aufgelösten Metalls nicht zu unbedeutend ist oder wenn ihre Farben, als complementäre, sich nicht decken.

Um einen Begriff zu geben, wie man die Glieder der einzelnen Gruppen nach dem systematischen Verfahren neben einander erkennt oder von einander trennt, behandeln wir die wichtigsten Gruppen der obigen Tafel:

a) Durch Salzsäure entstehender Niederschlag: Chlorblei löst sich in viel Wasser, Chlorsilber in Ammoniak, Quecksilberchlorür wird durch Ammoniak schwarz. (Entsteht in einer Flüssigkeit, ausser durch Salzsäure, auch durch Salpetersäure eine Fällung, so kann dies von in Alkalien gelösten, in Wasser aber unlöslichen Säuren, Metalloxyden, Cyanmetallen u. s. w., auch von aus Schwefelmetallen oder unterschwefligsauren Salzen ausgefälltem Schwefel herrühren).

b) Durch Schwefelwasserstoff entstehender Niederschlag:

α) In Schwefelammonium löslicher Theil: Schwefelarsen löst sich

in kohlensaurem Ammoniak, Schwefelantimon und Zinn nicht. Man bringt die so getrennten Schwefelmetalle durch Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali in Lösung und erkennt Arsen und Antimon an dem Verhalten ihrer gasförmigen Wasserstoffverbindungen im Marsh'schen Apparat, das Zinn, nach seiner Abscheidung durch Zink, an seiner Löslichkeit in Salzsäure und dem Verhalten dieser Lösung gegen Quecksilberchlorid.

β) In Schwefelammonium unlöslicher Theil: Bei seiner Behandlung mit Salpetersäure bleibt Schwefelquecksilber (und schwefelsaures Bleioxyd) ungelöst. In der Lösung der übrigen erkennt man Blei an der Fällbarkeit durch Schwefelsäure, Silber an der Fällbarkeit durch Salzsäure, Wismuth an der Fällbarkeit durch Ammoniak und der Trübung seiner Lösung mit Wasser, Kupfer an der blauen Farbe seiner ammoniakalischen Lösung, Kadmium an der Fällbarkeit seiner mit Cyankalium versetzten ammoniakalischen Lösung mit Schwefelwasserstoff.

c) Durch Schwefelammonium entstehender Niederschlag: Von den zahlreichen in diese Gruppe eingehenden Metalloxyden ist ein Theil bei der Digestion mit einem Ueberschuss von ätzender Kalilauge löslich, ein anderer unlöslich. Löslich sind: Chromoxyd, Zinkoxyd, Thonerde, Beryllerde. Unlöslich darin sind alle übrigen.

Von den letzteren bildet ein Theil (Kobalt-, Nickel-, Manganoxydul) mit Ammoniaksalzen lösliche und durch Ammoniak nicht fällbare Doppelsalze, ein anderer Theil (Eisenoxyd, Uranoxyd, alle selteneren Erden, phosphorsaure, oxalsaure und alkalische Erden) werden durch Ammoniak, auch bei Anwesenheit von Salmiak gefällt. Von diesen letzteren ist wieder eine Gruppe (die meisten selteneren Erden und Uranoxyd) in kohlensaurem Ammoniak löslich, Eisenoxyd und die phosphorsauren oder oxalsauren alkalischen Erden lösen sich nicht darin. Durch Anwendung der charakteristischen Reagentien auf diese Oxyde oder die Säuren der möglicherweise vorhandenen Salze überzeugt man sich leicht von deren Gegenwart.

d) Durch kohlensaures Ammoniak entstehender Niederschlag. Zur Erkennung der in diese Fällung eingehenden drei Glieder der alkalischen Erden (Kalk, Strontian und Baryt) benutzt man die Verschiedenheit der Löslichkeitsverhältnisse ihrer schwefelsauren, oxalsauren, chromsauren, arsenigsauren u. s. w. Salze, sowie die Färbungen, welche sie der Löthrohr- oder Alkoholflamme ertheilen.

e) Eine durch die allgemeinen Scheidungsmittel (bei Gegenwart von Salmiak) nicht fällbare Flüssigkeit kann nur Magnesia oder Alkalien enthalten [1]). Von diesen erkennt man die Magnesia an ihrer Fällbarkeit durch phosphorsaures Ammoniak, die Alkalien an der Färbung, welche sie der Flamme ertheilen, oder an den Löslichkeitsverhältnissen ihrer weinsauren oder Platinchlorid-Salze.

Da sich unterschwefligsaures Natron mit den meisten der aus saurer Lösung fällbaren Metalloxyde bei Gegenwart von freier Säure unter Abscheidung eines Schwefelmetalls umsetzt, so hat man, insbesondere zur Umgehung des unangenehmen Geruchs des Schwefelwasser-

---

[1]) Eine Ausnahme hiervon machen nur gewisse Verbindungen von Metallen, welche wie Ferrocyan-, Ferridcyan- und Kobaltidcyan-Verbindungen, durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium nicht zerlegbar sind.

stoffs, die Anwendung dieses Salzes als allgemeines Scheidungsmittel, jedoch ohne durchgreifenden Erfolg, empfohlen.

Dasselbe gilt für die Benutzung des kohlensauren Baryts zu ähnlichem Zweck. Wenn man eine Auflösung mehrerer Metalloxydsalze mit kohlensaurem Baryt unter häufigem Umschütteln in der Kälte behandelt, so werden:

Nicht gefällt:		Gefällt:	
Kali,	Manganoxydul,	Thonerde,	Cadmiumoxyd,
Natron,	Zinkoxyd,	Manganoxyd,	Wismuthoxyd,
Lithion,	Kobaltoxydul,	Eisenoxyd,	Kupferoxyd,
Ammoniak,	Nickeloxydul,	Uranoxyd,	Quecksilberoxydul,
Baryt,	Eisenoxydul,	Chromoxyd,	Quecksilberoxyd,
Strontian,	Bleioxyd,	Titansäure.	Platinoxyd,
Kalk,	Silberoxyd.		Palladiumoxydul,
Magnesia,			Rhodiumoxyd,
Beryllerde,			Iridiumoxyd,
Yttererde,			Goldoxyd,
Ceroxydul.			Zinnoxydul,
			Zinnoxyd.

Quecksilber, Platin, Palladium, Rhodium, Iridium und Gold werden jedoch nur dann durch kohlensauren Baryt gefällt, wenn ihre Oxyde mit Sauerstoffsäuren verbunden sind, nicht als Chloride. Ebenso werden Arsensäure, Antimonsäure, Phosphorsäure, Selensäure und Schwefelsäure nur gefällt, wenn die Auflösung vor dem Zusetzen des kohlensauren Baryts mit etwas Salzsäure oder Salpetersäure versetzt worden ist. — Die weitere Untersuchung der durch die Behandlung mit kohlensaurem Baryt entstandenen Gruppen geschieht nach ähnlichen Grundsätzen, wie die derjenigen Gruppen, welche durch successive Anwendung von den oben angeführten allgemeinen Scheidungsmitteln entstehen. Wenn im Verfolg des systematischen Ganges der qualitativen Analyse eins oder mehrere Glieder der verschiedenen Gruppen als Bestandtheile eines Körpers durch die allgemeinen und speciellen Scheidungsmittel erkannt und nachgewiesen sind, so ist es stets erforderlich, mit der ursprünglichen Substanz oder auch mit den einzelnen getrennten Bestandtheilen die für diese letzteren geeigneten charakteristischen Reactionen anzustellen, die zur Controle und Sicherstellung der schon erhaltenen Resultate dienen. Nur durch Befolgung dieser wichtigen Regel wird der weniger Geübte vor Irrthümern und Täuschungen bewahrt. — Bei jedem ein Element abhandelnden Artikel finden sich die charakteristischen Reactionen und die speciellen Scheidungsmethoden dieses Elements oder seiner Verbindungen von anderen ausführlich beschrieben, insbesondere gilt dies von den Methoden zur quantitativen Analyse, weshalb hier darauf verwiesen werden kann.

II. Aufsuchung der Säuren oder der sie vertretenden Körper.

Die qualitative Nachweisung der Säuren oder der sie vertretenden Körper ist nicht minder einfach, als die der Metalloxyde. In vielen Fällen wird man schon durch die vorläufige Prüfung, sowie durch die Qualität der gefundenen Metalloxyde darauf hingewiesen, welche Säuren vorhanden sind oder vorhanden sein können. Die Kenntniss

des Verhaltens eines Salzes gegen Lösungsmittel, die Reaction der wässerigen Lösung gegen Pflanzenfarben ist zu dieser Beurtheilung vor Allem wichtig. Durch Glühen des Körpers für sich, sowie durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure überzeugt man sich von der Gegenwart organischer, sowie auch flüchtiger unorganischer Säuren, welche hierbei entweder als solche oder in der Form ihrer Zersetzungsproducte auftreten können. Zur Anstellung dieses als Vorprüfung auf Säuren sehr wichtigen Versuchs übergiesst man eine kleine Messerspitze voll von der trockenen Verbindung in einer Proberöhre mit dem drei- bis vierfachen Volumen concentrirter Schwefelsäure und erwärmt, jedoch nicht bis zum Siedepunkt der Schwefelsäure. Bei allen Säuren, welche für sich flüchtig sind oder durch die Schwefelsäure in höherer Temperatur eine Zersetzung erleiden, beobachtet man die Entwickelung eines Dampfes oder eines Gases, aus deren Eigenschaften in den meisten Fällen die Natur der Säure oder des Salzbilders erschlossen werden kann.

Säuren, deren Verbindungen beim Erwärmen mit Schwefelsäure kein Gas oder Dampf entwickeln, sind: Kieselsäure, Borsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Schwefelsäure, Selensäure, Wolframsäure, Molybdänsäure, Titansäure und Jodsäure.

Säuren, welche mit Schwefelsäure ein gefärbtes Gas entwickeln, sind: Jodwasserstoff, Bromwasserstoff, Bromsäure, Chlorsäure, unterchlorige Säure, salpetrige Säure und Salpetersäure.

Säuren, deren Verbindungen farblose, meist stark riechende und saure Gase entwickeln, sind: Schwefelwasserstoff, schweflige und unterschweflige Säure, Unterschwefelsäure, Trithion-, Tetrathion- und Pentathionsäure, Chlorwasserstoffsäure, Fluorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Cyansäure und Kohlensäure. Sie sind mit Ausnahme des Schwefelwasserstoffs nicht brennbar.

Säuren, welche ein farbloses, brennbares Gas entwickeln: Oxalsäure, Ameisensäure, Cyanwasserstoffsäure, Ferrocyanwasserstoffsäure u. s. w. Nicht flüchtige organische Säuren schwärzen sich beim Erwärmen mit Schwefelsäure, und liefern, neben Kohlenoxydgas und Kohlensäure auch schweflige Säure.

Chromsäure entwickelt mit Schwefelsäure Sauerstoffgas.

Findet man in dieser Weise eine Wasserstoffsäure, so enthält die trockene Verbindung den entsprechenden Salzbilder, gebunden an ein Metall. Bei gemengten Salzen treten oft andere Erscheinungen ein; so entwickelt ein Chlormetall, neben einem salpetersauren Salz Chlor und rothe Dämpfe, neben einem chromsauren Salz braunrothe Dämpfe von Chlorchromsäure; die Chloride des Quecksilbers werden durch Schwefelsäure nur schwierig zersetzt. Schwefelmetalle entwickeln mit Schwefelsäure neben Schwefelwasserstoff auch schweflige Säure.

Zur Nachweisung der wichtigeren unorganischen Säuren, in den in Lösung befindlichen Substanzen, bedient man sich als allgemeiner Reagentien des Chlorbariums (oder salpetersauren Baryts), des Chlorcalciums, einer Mischung von schwefelsaurer Magnesia Salmiak und Ammoniak, des Eisenchlorids, des salpetersauren Silberoxyds und der Indigsolution. Nach ihrem Verhalten zu diesen Reagentien zerfallen die Säuren (und Salzbilder) in nachstehende Gruppen, deren Zahl sich mit Hülfe weiterer Reagentien (Bleioxyd, Quecksilberoxyd- und Oxydulsalzen u. s. w.) leicht vermehren lässt.

a) Durch Chlorbarium fällbare Säuren. Aus der mit Salz- oder Salpetersäure angesäuerten Lösung: Schwefelsäure, Selensäure, Kieselfluorwasserstoffsäure.

b) Durch Chlorcalcium fällbare Säuren:

α) Nur aus neutraler Lösung: Phosphorsäure, Arsensäure, Borsäure, Kohlensäure, schweflige Säure, Ferrocyanwasserstoffsäure; von organischen Säuren auch Weinsäure und Citronsäure.

β) Aus neutraler und essigsaurer Lösung: Schwefelsäure, Fluorwasserstoffsäure, Oxalsäure und Traubensäure.

c) Durch schwefelsaure Magnesia (Salmiak und Ammoniak) fällbare Säuren: Phosphorsäure, Arsensäure, Weinsäure.

d) Durch Eisenchlorid nachweisbare Säuren:

α) Es werden gefällt: Ferrocyanwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Borsäure; ferner Gerbsäure, Benzoësäure und Bernsteinsäure.

β) Es erzeugen eine, meist rothe Färbung: Ferridcyanwasserstoffsäure, Schwefelcyanwasserstoffsäure, schweflige Säure, Essigsäure, Ameisensäure, Meconsäure und Gallussäure.

e) Durch salpetersaures Silberoxyd fällbare Säuren:

α) Nur aus neutraler Lösung: Phosphorsäure, Arsensäure, arsenige Säure, Chromsäure, Borsäure, Oxalsäure.

β) Auch aus saurer Lösung: Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, Jodsäure, Cyan-, Ferrocyan-, Ferridcyan- und Schwefelcyan- und Schwefelwasserstoffsäure.

f) Durch Indigsolution nachweisbare Säuren. Alle mit Salzsäure bleichendes Chlor entwickelnde Säuren, wie die Sauerstoffsäuren des Chlors, Broms, Jods und Stickstoffs; ferner Selensäure, Chromsäure, Vanadinsäure, Mangan- und Uebermangansäure, Eisensäure; in alkalischer Lösung auch Schwefelwasserstoffsäure und Ferridcyanwasserstoffsäure.

Bei Aufsuchung der Säuren in löslichen Verbindungen hat man zu beachten, welche Reaction die Flüssigkeit zeigt. Soll die Nachweisung in möglichst neutraler oder ammoniakalischer Lösung geschehen, so ist es oft erforderlich, vorhandene schwere Metalloxyde oder Erden, nach dem für die qualitative Analyse der Metalloxyde vorgezeichneten Gang zu entfernen, wobei schon Metallsäuren sowie mit alkalischen Erden verbundene Phosphorsäure und Oxalsäure gefunden werden können. Die Qualität der Base in einer löslichen oder unlöslichen Verbindung schliesst oft die Gegenwart einer oder einer ganzen Gruppe von Säuren aus und macht somit den Versuch zu ihrer Nachweisung unnöthig. Im Allgemeinen kann eine Säure (oder Salzbilder) in einer neutralen oder sauren Lösung nicht zugegen oder wenigstens nicht auf diesem Wege nachweisbar sein, welche das nämliche Metalloxyd schon enthält, das als Fällungsmittel dieser Säure dienen soll. In einer löslichen Barytverbindung z. B. kann keine durch Baryt nachweisbare Schwefelsäure, in einer in Säuren löslichen Silberverbindung kein Chlor vorhanden sein u. s. w. Bei solchen Verbindungen, wo das Fällungsmittel durch seine Säure (oder Salzbilder) fällend wirken kann, wählt man ein anderes Salz der nämlichen Base; z. B. salpetersauren oder essigsauren Baryt statt Chlorbarium bei Silber-, Blei- oder Quecksilberoxydulverbindungen. Unlösliche Verbindungen schwerer Metalloxyde lassen sich in der Regel durch Digestion mit Schwefelammonium;

schwerlösliche Verbindungen der alkalischen Erden (schwefelsaurer Strontian und schwefelsaurer Kalk) durch Behandeln mit wässerigem kohlensauren Alkali zerlegen. Das Filtrat enthält, neben einem Ueberschuss des Zersetzungsmittels, die Säure; der Rückstand das Metall. Schwefelmetalle sowie die Verbindungen der niedrigeren Sauerstoffsäuren des Schwefels liefern durch Behandlung mit einem Oxydationsmittel Schwefelsäure. In Wasser unlösliche Salze organischer Säuren zerlegt man durch Kochen mit kohlensaurem Alkali; Eisenoxydsalze flüchtiger organischer Säuren auch durch Ammoniak. Das Filtrat enthält die Säure, gebunden an das Alkali. Zur Nachweisung der Säure prüft man diese Lösung mit den obengenannten Reagentien und erkennt dann das vorhandene Glied der Gruppe mit Hülfe der charakteristischen Reagentien, deren Aufzählung über die Gränze dieser allgemeinen Darstellung der Methoden der anorganischen Analyse hinausgehen würde.

Was die Methoden der anorganischen Gewichts-Analyse betrifft, so fallen diese, wie auch die dabei vorkommenden Operationen eigenen Artikeln anheim. So findet man bei dem Artikel: Arsen die Methoden zur Bestimmung und quantitativen Scheidung dieses Elementes von anderen, bei den Artikeln Asche, Dammerde, Mineralwasser, Platinerze, Kiesel, Analyse volumetrische für Gase die speciellen Verfahrungsweisen zur quantitativen Analyse dieser Körper beschrieben. *Wl.*

Analyse, indirecte. Bei der gewöhnlichen Art der Analyse werden bekanntlich die einzelnen Körper in Verbindungen von bekannter Zusammensetzung übergefüht, aus deren Gewicht sich das Gewicht der einzelnen Bestandtheile berechnet; man findet z. B. die Menge des Schwefels und der Schwefelsäure nicht direct, sondern aus den erhaltenen Gewichtsmengen von schwefelsaurem Baryt. Obgleich man hier nicht die einzelnen Körper im isolirten Zustande abscheidet und unmittelbar ihre Menge bestimmt, bezeichnet man doch im Gegensatz zu dieser gewöhnlichen Methode mit dem Namen der indirecten Analyse nur dasjenige Verfahren, bei welchem man von zwei ähnlichen mit einander gemengten Substanzen, ohne sie zu trennen, das Gewicht jedes derselben bestimmt, indem man dieselben mit anderen Körpern verbindet, und aus der Quantität dieser Verbindungen mit Hülfe der Aequivalentengewichte die Menge jedes der ersteren Körper berechnet.

Diese indirecte Analyse ist daher begreiflich nur dann anwendbar, wenn die gemengten Körper ein verschiedenes Aequivalentengewicht haben, und die Resultate werden um so genauer sein, je grösser die Differenz der Aequivalentengewichte ist.

Schon Richter[1]) schlug im Jahre 1798, nachdem er die Ueberzeugung von der constanten Zusammensetzung der chemischen Verbindungen gewonnen hatte, eine solche indirecte Analyse der Körper ohne Abscheidung von einander vor; man wendet sie in der Regel nur bei schwierig zu trennenden Körpern an. Das Verfahren hierbei beruht darauf, dass man das Gemenge zweier Substanzen, ohne ihr Gewicht zu bestimmen, nach einander mit zwei anderen Körpern verbindet, und die Quantität der jedesmal erhaltenen Verbindungen ermittelt. Oder man verbindet

[1]) Ueber die neueren Gegenstände der Chemie, St. IX, S. 184.

die gemengten Körper mit einem dritten, und bestimmt das Gewicht der gemengten Verbindungen und das des dritten gemeinschaftlichen Bestandtheils, wodurch man zunächst die Summe der Gewichte der gemengten Körper erfährt. Mit Hülfe der bekannten Aequivalentengewichte berechnet sich aus den erhaltenen Factoren das Gewicht der einzelnen Bestandtheile.

Einzelne Beispiele werden die verschiedenen in Anwendung kommenden Methoden deutlich machen.

Die indirecte Analyse kommt, wie angegeben, fast ausschliesslich nur dann in Anwendung, wenn es sich um Bestimmung von Substanzen handelt, deren Trennung Schwierigkeit hat, oder nicht wohl genau auszuführen ist. Sie ist natürlich ebenso wohl anwendbar für Säuren oder Halogene wie für Basen, vorausgesetzt, dass sie sich in Verbindungen von ganz constanter Zusammmensetzung überführen lassen. Je nach der Natur der gemengten Substanzen kommen dann verschiedene Methoden in Anwendung.

Sehr gewöhnlich dient die indirecte Analyse, um kleinere Mengen von Brom- oder Jodverbindungen in Chlorverbindungen zu bestimmen. Ist mit einem Metallchlorid ein Bromid gemengt, so ergiebt sich die Menge des Broms aus der Menge Chlor, welche nöthig ist, dasselbe zu verdrängen, oder vielmehr zunächst aus den verschiedenen Gewichten, welche z. B. die gleiche Menge Silber an Chlorsilber und an Bromsilber giebt. Wird z. B. ein bekanntes Gewicht eines Gemenges von Chlor- und Bromsilber in einem Strom von Chlorgas erhitzt, bis alles Brom ausgetrieben ist, so ändert sich natürlich das Gewicht des Gemenges in demselben Masse, als 35,5 Gewichtsthle. (1 Aeq.) Chlor an die Stelle von 80 Gewichtsthln. (1 Aeq.) Brom tritt; eine Gewichtsabnahme der Masse um 44,5 ($= 80 - 35,5$) entspricht daher begreiflich 1 Aeq. $=$ 80 Brom, oder 188 Bromsilber, 103 Bromnatrium u. s. w. Mit anderen Worten ist die empirische Regel: der Gewichtsverlust hierbei multiplicirt mit $\frac{80}{44,5} = 1,797$ giebt die Menge des vorhandenen Broms (s. Brom, Bestimmung und Trennung).

Nach einem anderen Verfahren werden die Chlor- und Bromverbindungen gleichzeitig gefällt durch ein bekanntes Quantum an salpetersaurem Silberoxyd oder von in Salpetersäure gelöstem metallischen Silber. Aus dem Gewicht des Gemenges von Chlor- und Bromsilber, verglichen mit der Menge reinen Chlorsilbers, welches die angewandte und bekannte Silberquantität der Rechnung nach hätte liefern müssen, erhält man die Menge an Brom, indem man die Gewichtsdifferenz wieder mit der Zahl 1,797 multiplicirt. Das, was oben bei unbekanntem Silbergehalt durch den Versuch gefunden ward, die durch Umwandlung des Bromsilbers in Chlorsilber verursachte Gewichtsdifferenz, lässt sich hier bei bekanntem Silbergehalt, und nachdem dadurch auch die Summe von Chlor $+$ Brom bestimmt ist, durch Rechnung finden.

Es bedarf keiner Erläuterung, wie man in gleicher Weise wie das Brom auch das Jod bestimmen kann, wobei man in der Rechnung statt 80 (1 Aeq.) Brom, 127 (1 Aeq.) Jod zu setzen hat.

In ähnlicher Weise, wie für den speciellen Fall beschrieben, kann man überhaupt aus dem Gemenge zweier Salze oder salzartigen Verbindungen mit gemeinschaftlichem negativen oder positiven Bestandtheil die Quantität der gemengten Basen oder Säuren berechnen, nach-

dem das Gewicht des Gemenges, und das des gemeinschaftlichen Bestandtheils bestimmt ist. So lässt sich z. B. aus einem gewogenen Gemenge von neutralem schwefelsauren Kali und neutralem schwefelsauren Natron nach dem angegebenen Verfahren die Menge des Kali und die des Natrons durch Rechnung finden, nachdem die Menge der Schwefelsäure bestimmt ist. Um die arithmetische Lösung der Aufgabe an einem bestimmten Beispiele zu zeigen, nehmen wir ein Gemenge von schwefelsaurem Kali und Natron = 1,000 Grm., welches nach dem Ergebniss des Versuchs 0,5012 Schwefelsäure, und daher 0,4988 Kali + Natron enthält. Nach den bekannten Aequivalentengewichten des Kali (47) und der Schwefelsäure (40), würde die gefundene Menge Schwefelsäure, wäre sie nur an Kali gebunden, 1,0913 Grm. schwefelsaures Kali geben. Die Differenz zwischen den Aequivalentengewichten von Kalium (39) und Natrium (23) [wie von schwefelsaurem Kali (87) und schwefelsaurem Natron (71)] u. s. w. = 16. Diese Differenz würde also 1 Aeq. = 71 schwefelsaurem Natron entsprechen. Die gefundene Differenz von (1,0913 — 1,000) = 0,0913 multiplicirt mit $\frac{71}{16}$ = 0,3998 Grm. giebt daher die Menge des schwefelsauren Natrons.

In gleicher Weise berechnet sich die Menge des schwefelsauren Kali, da 0,5012 Schwefelsäure 0,8896 schwefelsaures Natron geben würden, aus $0,1104 \times \frac{87}{16} = 0,6002$ Grm., welche letztere Zahl sich selbstverständlich auch durch die Differenz 1,000 — 0,3998 ergeben muss.

Natürlich lässt sich das Kalium und Natrium ebenso aus seiner Verbindung mit Chlor oder irgend einem anderen Körper berechnen. Enthält z. B. 1,025 Grm. Chlornatrium + Chlorkalium 0,504 Chlor, so entspricht die Menge des letzteren 1,057 Chlorkalium; die Menge des Chlornatriums ist daher $0,0325 \times \frac{58,5}{16} = 0,1188$ Grm.

Es ist unnöthig weiter auszuführen, wie in ähnlicher Weise in einem Gemenge von Chlornatrium und schwefelsaurem Natron sich der Gehalt an jedem der Salze bestimmen lässt, indem man das Gemenge durch Erhitzen mit überschüssiger Schwefelsäure in reines schwefelsaures Natron verwandelt, und die Gewichtsdifferenz bestimmt.

Die Aufgaben lassen sich, wie nach dem angegebenen arithmetischen Verfahren, auch auf algebraischem Wege lösen.

Nehmen wir ein Gemenge von k schwefelsaurem Kali und n schwefelsaurem Natron = 200 = p; das Gewicht der darin enthaltenen Schwefelsäure = 96 = s, so ist $k + n = 200$.

Nach den bekannten Aequivalentengewichten enthält 1,0 schwefelsaures Natron 0,56338 (= a) Schwefelsäure, und n schwefelsaures Natron n . 0,56338 = n . a Schwefelsäure.

Ebenso enthält k schwefelsaures Kali = k . 0,45977 oder k . b Schwefelsäure. Danach ist

$$n = \frac{s - pb}{a - b} = \frac{96 - (200 \times 0,45977)}{0,56338 - 0,45977} = \frac{96 - 91,954}{0,10361}$$

= 39,05 Grm. schwefelsaures Natron.

Ebenso berechnet sich:

$$k = \frac{pa - s}{a - b} = \frac{(200 \times 0{,}56338) - 96}{0{,}56338 - 0{,}45977} = \frac{16{,}676}{0{,}10361} = 160{,}95 \text{ Grm.}$$

schwefelsaures Kali.

Die indirecte Analyse lässt sich nun, ohne das Gemenge der Substanzen zu wägen, so ausführen, dass man zwei genau gleiche Gewichtsmengen mit zwei verschiedenen Körpern, Säuren oder Basen, je nach der Natur der zu untersuchenden Substanz, verbindet, und die Quantität der erhaltenen Producte nach der Differenz der in beiden Fällen resultirenden Gewichte berechnet, wofür Poggendorff folgende Methode angiebt:

Es sei:	der Basis A;	der Basis B;	Bekanntes Gewicht der Summe der Salze
unbekannte Gewichtsmenge	x	y	
unbekannte Salzmenge mit der Säure C . .	ax	by	h
„ „ „ D . .	$a'x$	$b'y$	h'.

Dann hat man zunächst:

$$ax + by = h \quad (1)$$

$$a'x + b'y = h' \quad (2)$$

Und daraus:

$$x = \frac{hb' - h'b}{ab' - a'b} \quad . \; . \quad (3); \qquad y = \frac{h'a - ha'}{ab' - a'b} \quad . \; . \quad (4).$$

Durch die beiden letzten Gleichungen sind x und y gegeben, da sie durch lauter bekannte Grössen ausgedrückt werden. Es sind nämlich h und h' die durch den Versuch gefundenen Gewichtsmengen der Salze, und was a, b, a', b' betrifft, so werden sie durch die bekannten Atomgewichte gegeben.

Bezeichnet man nämlich die Atomgewichte

	der Basen		der Salze			
	A	B	AC	BC	AD	BD
mit . .	M	N	P	Q	P'	Q'

so ist offenbar:

$$a = \frac{P}{M}, \qquad b = \frac{Q}{N},$$

$$a' = \frac{P'}{M}, \qquad b' = \frac{Q'}{N};$$

indem z. B. die unbekannte Salzmenge ax, welche die unbekannte Menge x der Basis A mit der Säure C giebt, sich ebenso zu dieser Menge x verhalten muss, wie das Atomgewicht des Salzes AC zum Atomgewicht der Basis A. Durch die angeführten Atomgewichts-Verhältnisse sind also die Grössen a, b, a', b' gegeben, und damit auch aus den Gleichungen (3) und (4) die gesuchten Gewichtsmengen x, y der beiden Basen.

Ein Beispiel wird dies ferner verdeutlichen. Wir wollen zuerst ein ideelles nehmen, um die Sache möglichst zu vereinfachen. Gesetzt, man habe ein Gemenge von Kali und Natron (wasserfreiem Kalium-

und Natriumoxyd). Man nehme zwei Portionen davon; ihr Gewicht braucht man nicht zu kennen, nur muss man wissen, dass sie beide genau gleich viel wiegen. Die eine Portion verwandele man in schwefelsaures Salz, die andere in Chlormetalle.

Das Gewicht der schwefelsauren Salze h sei $= 2{,}9786$ Grm.

" " " Metallchloride h' " $= 2{,}4793$ Grm.

Aus den Aequivalentengewichten hat man dann die folgenden Verhältnisse:

für schwefelsaures Kali — für schwefelsaures Natron

$$a = \frac{87}{47} = 1{,}85106, \quad b = \frac{71}{31} = 2{,}29032;$$

für Chlorkalium — für Chlornatrium

$$a' = \frac{74}{47} = 1{,}58510, \quad b' = \frac{58{,}5}{31} = 1{,}88709.$$

Hiernach berechnet sich aus den Gleichungen (3) und (4)

für Kaliumoxyd . . $x = 0{,}418$,

für Natriumoxyd . . $y = 0{,}962$.

Da man hier die Gewichtsmengen des Kalis und Natrons findet, ohne die Summe ihrer Gewichte zu kennen, so ist die Rechnung auch gar nicht auf den ideellen Fall eingeschränkt, dass man es mit wasserfreiem Kalium- und wasserfreiem Natriumoxyd zu thun habe. Sie findet ebenso gut ihre Anwendung auf ein Gemisch von Kali- und Natronhydrat, seien sie trocken oder in Wasser gelöst, sowie auf ein Gemisch von trockenem oder in Wasser gelöstem kohlensauren Kali und kohlensauren Natron oder essigsaurem Kali und essigsaurem Natron oder ähnlichen Verbindungen, die durch Schwefelsäure und durch Salzsäure vollständig zersetzt werden. In allen diesen Fällen erfährt man die Menge x des wahren Kalis und die Menge y des wahren Natrons, welche in diesen Gemischen enthalten sind; der Rest ist Wasser oder die verjagte flüchtige Säure, oder Beides zugleich.

Einfacher ist es jedoch, wenn man die Basen, statt sie mit zwei Säuren zu sättigen, nur mit einer Säure neutralisirt, dann aber nicht bloss das Gewicht des Salzgemisches, sondern, wie bei den früheren Beispielen, auch das Gewicht der darin enthaltenen Säure bestimmt, und dadurch auch die Summe der Gewichte der Basen erfährt. Im vorliegenden Beispiel kann man z. B. das Gewicht des Gemenges der schwefelsauren Salze, und die darin enthaltene Schwefelsäure bestimmen, wodurch sich das Gewicht von Kali + Natron ($x - y$) ergiebt. Die Rechnung lässt sich dann auch mittelst der Poggendorff'schen Formeln ausführen; die Summe der Basen wird jetzt durch das h' der Gleichung (2) repräsentirt, wenn man darin a' und b' beide $= 1$ setzt. Es ist hier gewissermaassen, als wenn die beiden Basen ein zweites Mal durch eine Säure ohne Aequivalentengewicht neutralisirt wären. Setzt man nun in den beiden Gleichungen (3) und (4) die Grössen a' und b' beide $= 1$, so behält man:

$$x = \frac{h - h'b}{a - b}; \quad y = \frac{h'a - h}{a - b}.$$

In dem vorstehenden Beispiel wäre $h' = 1{,}380$ Grm.; h behielte seinen obigen Werth; darnach sind also x und y leicht zu berechnen.

Die verschiedenen näher beschriebenen Methoden der indirecten Analyse beschränken sich, wie angegeben, nicht auf die Bestimmung

von Kali und Natron, sie sind sowohl zur Bestimmung anderer Basen wie zur Bestimmung von Säuregemengen brauchbar, sowie überhaupt anwendbar für die Bestimmung eines Gemenges binärer Verbindungen mit einem gemeinschaftlichen Bestandtheil, vorausgesetzt, dass das Atomgewicht der Körper hinreichend verschieden sei; je grösser hier die Differenz ist, desto grösser ist natürlich die zu erreichende Genauigkeit, weil die Versuchsfehler dann um so weniger Einfluss auf die Resultate der Rechnung haben. Bei Körpern von gleichen oder nahezu gleichen Atomgewichten ist dagegen die indirecte Analyse nicht anwendbar. *Fe.*

Analyse, organische. Organische Elementaranalyse. Die organische Analyse hat die Aufgabe, die Natur und Menge der in Gemengen und Verbindungen enthaltenen organischen Bestandtheile zu ermitteln; die organische Elementaranalyse, welche wir hier allein beschreiben werden, beschäftigt sich nur mit der Bestimmung der entfernteren Bestandtheile, oder der Elemente.

Die Mehrzahl der organischen Stoffe enthält Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, oder auch neben Kohlenstoff entweder nur zwei oder nur eines der angeführten Elemente. Eine kleinere Anzahl der in Pflanzen und Thieren vorkommenden Verbindungen enthält ausserdem Schwefel oder Phosphor und in die künstlich dargestellten organischen Verbindungen lassen sich wohl alle Elemente als Bestandtheile einführen. Zur quantitativen Bestimmung dieser Elemente führt man sie meistens in Verbindungen von bekannter Zusammensetzung über, welche man wägt; nur in einzelnen Fällen wird das Element als solches abgeschieden und seiner Menge nach bestimmt (Stickstoff). Der Kohlenstoff wird durch Verbrennung in Kohlensäure, der Wasserstoff in Wasser verwandelt, welche man für sich bestimmt; der Schwefel wird zu Schwefelsäure, der Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt und diese werden wieder in leicht wägbare Verbindungen übergeführt. Die Elementaranalyse organischer Körper beruht daher wesentlich auf der Verbrennung derselben, wobei die Verbrennungsproducte einzeln aufgefangen und ihrer Menge nach bestimmt werden. In dieser Beziehung ist die organische Analyse unverändert geblieben, während die Ausführung der Verbrennung, die Aufsammlung und Bestimmung der Verbrennungsproducte seit den ersten Versuchen zur Bestimmung der Zusammensetzung organischer Stoffe sich wesentlich verändert hat.

Gay-Lussac und Thénard, die ersten Begründer der organischen Analyse, wandten zur Verbrennung der organischen Körper das chlorsaure Kali an. Die Substanz wurde damit gemengt, in Kügelchen geformt und in kleineren Portionen in eine aufrecht stehende glühende Glasröhre getragen. Die Gase, welche sich durchs Verbrennen entwickelten, wurden durch eine Seitenröhre unter einer Glocke über Quecksilber aufgefangen.

Alles Gas wurde genau gemessen, und nach der Correction des Barometer- und Thermometerstandes mit Aetzkali in Berührung gebracht. Nach der Absorption der Kohlensäure blieb entweder reines Sauerstoffgas oder ein Gemenge desselben mit Stickgas zurück. Die relative Menge des letzteren wurde durch das Eudiometer ausgemittelt. Mit der Kenntniss der Gewichte der Substanz, des chlorsauren Kalis, der Menge der ge-

bildeten Kohlensäure und des zurückbleibenden unveränderten Sauerstoffgases hatte man alle Data, um die Zusammensetzung des Körpers zu berechnen. Was von dem Sauerstoff des chlorsauren Kalis in den Gasen fehlte, musste mit dem Wasserstoff des Körpers Wasser gebildet haben.

Der Apparat von Gay-Lussac und Thénard hatte keinen anderen Fehler, als dass er die Genauigkeit der Resultate zu sehr von der Geschicklichkeit des Experimentators abhängig machte. Die Analyse stickstoffhaltiger Körper mit Hülfe des chlorsauren Kalis wurde, der Bildung von salpetriger Säure wegen, weniger genau, und es war unmöglich, damit einen flüssigen oder einen flüchtigen Körper zu analysiren.

Berzelius bemühte sich mit Erfolg, durch Anwendung horizontal liegender Verbrennungsröhren und durch Aufsammlung des gebildeten Wassers diese Methode bequemer für die Ausführung und unabhängiger von den vielen Rechnungen zu machen. Er wandte das chlorsaure Kali gemengt mit einer grossen Menge Kochsalz an, wodurch die Verbrennung verlangsamt und zu gleicher Zeit der Vortheil erreicht wurde, dass die ganze Menge des zu verbrennenden Körpers gleich anfangs in die Verbrennungsröhre eingefüllt werden konnte.

Diese Apparate, welche nur für eine gewisse und sehr kleine Reihe von Körpern anwendbar waren, erhielten durch die Anwendung des Kupferoxyds, anstatt des chlorsauren Kalis, welche Gay-Lussac zuerst vorschlug und bei der Verbrennung der Harnsäure anwandte, eine grosse und sehr wesentliche Verbesserung. Jetzt sind dessen Vorzüge vor dem chlorsauren Kali so anerkannt, dass die Anwendung des letzteren für sich gänzlich ausser Gebrauch gekommen ist. Neben dem Kupferoxyd wendet man ferner zur Verbrennung mancher sehr kohlenreicher Materien chromsaures Bleioxyd und saures chromsaures Kali an.

Saussure und Prout haben Beide zur Analyse organischer Körper Apparate beschrieben, welche von dem ursprünglichen von Gay-Lussac und Thénard nur in der Form und in der Substitution des Sauerstoffgases und Kupferoxyds, anstatt des chlorsauren Kalis, abweichen.

Der Apparat von Prout ist so eingerichtet, dass man die zu analysirende Substanz in einem gemessenen Volum Sauerstoff verbrennt, und das Volum dieses Gases nach der Verbrennung mit dem ursprünglichen vergleicht; er stützt sich auf die Erfahrung, dass, wenn Kohlenstoff in Sauerstoffgas verbrannt wird, die gebildete Kohlensäure genau den Raum des verzehrten Sauerstoffgases einnimmt, und mithin sein Volum nicht ändert; dass, wenn Wasserstoff sich mit Sauerstoff vereinigt, für jedes Volum Wasserstoff $^1/_2$ Volum Sauerstoff bei der Verdichtung des gebildeten Wassers verschwindet.

Wenn mithin der zu verbrennende Körper aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht, so können nur drei Fälle stattfinden. Entweder das ursprüngliche Volum des Sauerstoffs bleibt nach der Verbrennung ungeändert, und in diesem Fall enthielt der verbrannte Körper Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältniss wie im Wasser: oder das Volum des Sauerstoffs nimmt ab, oder es vergrössert sich; in den beiden letzteren Fällen war entweder in der Substanz mehr Wasserstoff, und mithin weniger Sauerstoff enthalten, als nöthig gewesen

wäre, um damit Wasser zu bilden, oder es war weniger Wasserstoff, und mithin mehr Sauerstoff, vorhanden. Die Quantität, um welche das ursprüngliche Volum des Sauerstoffgases ab- oder zugenommen hatte, konnte genau gemessen werden, und mit dem Volum der erzeugten Kohlensäure war es leicht, die Zusammensetzung der Substanz in Zahlen auszudrücken.

Für stickstoffhaltige Substanzen und für die Analyse einer Menge anderer Körper war dieser Apparat aber nicht anwendbar. Nach einem ähnlichen Princip ist später ein Apparat von Brunner construirt worden. Alle diese Apparate sind ausschliesslich nur bei ihren Erfindern in Anwendung gekommen, und da sie keine Vorzüge vor den allgemein gebräuchlichen gewähren, so würde es überflüssig sein, sie hier ausführlich zu beschreiben.

Die wichtigsten Verbesserungen der Methode der organischen Analyse verdankt man Liebig, der als Begründer der jetzt gebräuchlichen Methoden der organischen Elementar-Analyse angesehen werden kann. Werthvolle Verbesserungen und Beiträge zur Entwickelung dieses Zweiges der Analyse haben ferner Bunsen, Dumas, Erdmann, Hess, Marchand, Mitscherlich, Simpson, Varrentrapp und Will, Wöhler und mehrere andere Chemiker geliefert.

Materialien und Apparate zur organischen Analyse.

Die wesentlichsten Erfordernisse zur Ausführung der organischen Analyse sind:

schwerschmelzbare Glasröhren (Verbrennungsröhren),
Chlorcalciumröhren,
Kaliapparate,
Graduirte Glasglocken und Röhren,
Verbrennungsöfen,
Korke,
Kautschukröhren,
Kupferoxyd,
Chromsaures Bleioxyd,
Natron-Kalk,
Metallisches Kupfer.

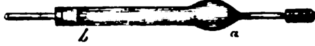
Wir werden nun zuerst anführen, was bei der Wahl dieser Gegenstände zu beachten ist.

Schwerschmelzbare Glasröhren. Am zweckmässigsten wählt man hierzu bleifreies böhmisches Kaliglas, welches gut gekühlt sein muss, so dass es auch beim raschen Umgeben mit glühenden Kohlen nicht springt. Diese Glasröhren schmelzen bei der zur Verbrennung nöthigen Hitze nicht, und werden selbst nicht so weich, dass sie sich durch den im Inneren der Röhre stattfindenden Druck aufblähen. Im Falle man keine solchen Röhren sich verschaffen kann, lässt sich auch deutsches grünes Glas anwenden, welches sehr schwer schmelzbar ist, aber gewöhnlich leicht im Feuer springt. Bleihaltiges Glas ist unter allen Umständen zu verwerfen. Die Enden der Glasröhren werden mit der Feile abgeschnitten und die Röhre hierauf gewöhnlich vor der Glasbläserlampe an einem Ende in eine gebogene Spitze ausgezogen. Die Länge der Röhre beträgt gewöhnlich $1\frac{1}{2}$ bis 2 Fuss. Zur Verbrennung im Sauerstoffgas schneidet man die Verbrennungs-

röhre in Stücke von 2 bis $2^1/_2$ Fuss Länge gerade ab, und rundet die scharfen Kanten der Enden vor der Glasbläserlampe ab. Die Röhre wird hierauf mit Papier, das man um einen Kupferdraht befestigt, gereinigt; oft ist es nothwendig, sie zuerst mit Wasser abzuspülen.

Chlorcalciumröhren. Man giebt ihnen gewöhnlich die in Fig. 39 dargestellte Form; doch kann man auch U-förmige Röhren, die an der einen Seite mit einer Glaskugel versehen sind, dazu anwenden. Die Röhre wird mit Stücken von geschmolzenem (oder bei 200° C. getrocknetem und blasigem) Chlorcalcium gefüllt.

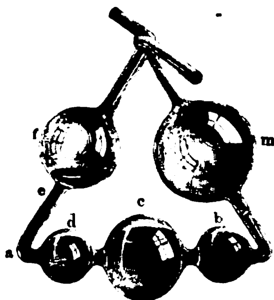
Fig. 39.



In die Kugel bringt man grössere Stücke, in die lange Röhre dagegen grobes Pulver. Sowohl bei *a* als bei *b* wird etwas feine Baumwolle angebracht, um das Herausfallen kleiner Stückchen von Chlorcalcium beim Drehen der Röhre zu verhindern. In die Chlorcalciumröhre wird ein kleines Gasleitungsrohr mittelst eines Korkes bei *b* luftdicht eingepasst, der Kork am Rande des Glases scharf abgeschnitten und mit geschmolzenem Siegellack überzogen. Das geschmolzene Chlorcalcium enthält meistens etwas freien Kalk, weil durch Wasserdampf bei Glühhitze Salzsäure ausgetrieben wurde, und kann sonach Kohlensäure aufnehmen, wodurch dasselbe zur Bestimmung des Wassers unbrauchbar wird. Dies ist nicht der Fall bei dem Chlorcalcium, welches nur so lange erhitzt wurde, bis es unter Aufblähen fest geworden ist. Dasselbe enthält noch 2 Aeq. Wasser, absorbirt aber seiner porösen Beschaffenheit halber leichter den Wasserdampf aus Gasen, welche dadurch völlig getrocknet werden. Alkalisch reagirendes Chlorcalcium muss längere Zeit in einer Atmosphäre von nicht ganz trockener Kohlensäure verweilen, bevor man es zur Füllung der Chlorcalciumröhren anwenden darf.

Kaliapparat. Zur Aufsammlung der Kohlensäure wendet man allgemein den Liebig'schen Kugelapparat (Fig. 40) an. Nachdem er mit Kalilauge zum Theil gefüllt ist, dient er zur Aufnahme der Kohlensäure, welche, da sie längere Zeit mit dem Kali in Berührung bleibt, vollständig absorbirt wird. Die Kohlensäure tritt nämlich, anfangs gemengt mit atmosphärischer Luft, in die Kugel *m*, verdrängt die Kalilauge und tritt in einzelnen Blasen in die Kugel *b*; das unabsorbirte Gas geht hierauf nach und nach in die Kugeln *c*, *d* und *f*, worauf es in die Luft entweicht. Man ist hierbei bei langsamer Gasentwickelung einer völligen Absorption der Kohlensäure versichert.

Fig. 40.



Liebig wendet zur Absorption der Kohlensäure Kalilauge von 1,27 bis 1,25 specif. Gewicht an; man kann sie jedoch auch concentrirter nehmen bis 1,40. Kalilauge von 1,50 specif. Gewicht absorbirt die Kohlensäure zwar sehr leicht, aber es scheidet sich bald kohlensaures Kali aus, welches die engen Verbindungsröhren der Kugeln verstopfen kann. Bei Anwendung einer concentrirteren Kalilauge hat man besonders den Vortheil, denselben Apparat, ohne ihn neu zu füllen, zu mehreren Analysen anwenden zu können, da sie eine grössere Menge von

Kohlensäure aufzunehmen vermag. Ausserdem nimmt die den Apparat durchstreichende Luft weniger Wasserdampf von der Kalilauge auf.

Statt der Kalilauge kann man auch Natronlauge anwenden; unter gewissen Umständen schäumt dieselbe jedoch und ist alsdann unbrauchbar.

Zur Füllung des Kugelapparates mit Kalilauge bedient man sich einer kleinen Saugröhre (Fig. 41), die durch einen durchbohrten Kork mit dem Kaliapparat verbunden wird. Man giesst die Kalilauge in ein kleines Becherglas oder einen Tiegel und saugt sie mit dem Munde in den Kugelapparat, der so weit gefüllt wird, dass in den drei unteren Kugeln nur kleine Luftblasen bleiben. Der inwendig feuchte Theil der Röhre, durch welche die Kalilauge eintrat, wird mit zusammengedrehtem Fliesspapier abgetrocknet, sowie der ganze Apparat auswendig völlig mit einem (seidenen) Tuch gereinigt, worauf er gewogen wird. Das Gewicht des Kaliapparates ändert sich im Verlaufe von einigen Stunden nicht merklich, wenn die Temperatur keine bedeutende Veränderung erleidet. Nach 24 Stunden findet man oft, dass das Gewicht desselben um 1 bis $1^1/_2$ Milligrm. zugenommen hat, aber ebenso häufig beobachtet man eine ähnliche Gewichtsabnahme. Der mit Kalilauge gefüllte Apparat hat gewöhnlich ein Gewicht von 40 bis 50 Grm.

Fig. 41.



Bei der Analyse mit Sauerstoffgas, oder überhaupt so oft viel kohlensäurefreie Luft durch den Kaliapparat geleitet wird, muss der Kaliapparat mit einer mit Kalihydrat gefüllten Röhre verbunden werden, worin Wasserdampf zurückgehalten wird, welchen die Luft aus der Kalilauge aufgenommen hat. Man vereinigt daher gewöhnlich ein U-förmiges Rohr, welches Stücke von geschmolzenem Kalihydrat enthält, durch eine Kautschukröhre mit dem Kugelapparat, und wägt beide Apparate nach Entfernung der Kautschukröhre gemeinschaftlich. Noch einfacher bringt man unmittelbar an den Kaliapparat eine kleine, in eine feine Spitze ausgezogene gerade Röhre an, in die man einige Stangen von Kalihydrat (*Lapis causticus*) bringt. Dieses Röhrchen wird mittelst eines durchbohrten Korkes mit dem einen Röhrenende des Kugelapparates verbunden, und der Kork hierauf mit Siegellack überzogen. Der so vorgerichtete mit Kalilauge gefüllte Apparat wiegt 50 bis 60 Grm.

Verbrennungsöfen. Gewöhnlich erhitzt man die Verbrennungsröhren durch Umgeben mit glühenden Kohlen, und wendet dabei den in Fig. 42 dargestellten Ofen an. Derselbe ist aus Eisenblech verfertigt, etwas länger als die Verbrennungsröhre (2 bis 3 Fuss lang), 3 Zoll hoch; der 3 Zoll breite Boden ist mit Einschnitten, ähnlich wie ein Rost, versehen. Die Seitenwände stehen schräg auf dem Boden, so dass die Entfernung *ab* etwa $4^1/_2$ Zoll beträgt. Zwischen je zwei Einschnitten des Rostes sind Träger *D* von starkem Eisenblech angebracht, auf welche die Verbrennungsröhre zu liegen kommt. Ihre Form zeigt Fig. 43 (a. f. S.); sie sind gleich hoch und correspondiren genau mit der runden Oeffnung in der vorderen Wand *A* des Ofens. Der Ofen wird auf einen

Fig. 42.



Dreifuss gestellt, damit gehöriger Zug stattfindet. Will man die Hitze an einzelnen Stellen vermindern, so legt man einen Ziegelstein unter.



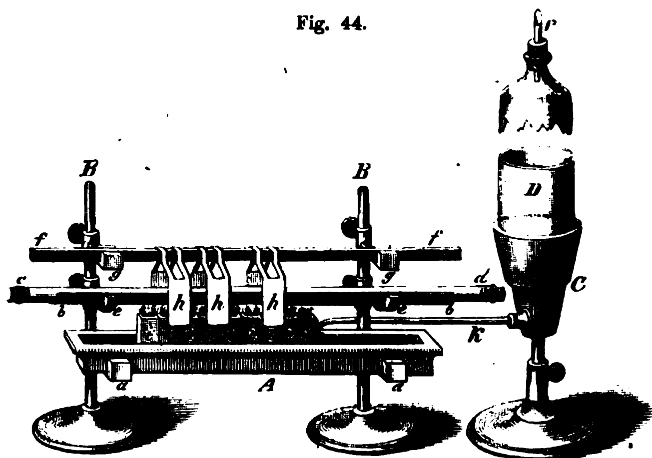
Fig. 43.

Die Anwendung von Holzkohlen bei der Verbrennung hat viele Vortheile, indem die Verbrennungsröhre von allen Seiten gleichmässig erhitzt wird, und Verstärkung oder Abnahme der Hitze an einzelnen Stellen der Röhre durch Auflegen frischer Kohlen oder Wegnahme derselben leicht bewirkt werden kann. Eine Unannehmlichkeit dabei wird durch die Asche herbeigeführt, welche verhindert, dass man die Verbrennung im offenen Laboratorium oder in reinlichen Zimmern vornehmen kann. Sie muss stets in abgeschlossenen Räumen oder unter gut ziehendem Schornstein vorgenommen werden.

Zur Beseitigung dieser Unannehmlichkeit hat man verschiedene Lampen construirt, in welchen man Weingeist oder Leuchtgas als Brennmaterial anwendet.

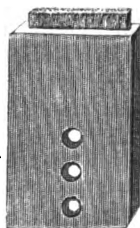
Spirituslampe von Hess. Die von Hess construirte Spirituslampe zu Verbrennungen besitzt folgende Einrichtung. Der aus Messing gearbeitete Trog *A* (Fig. 44) nimmt den Spiritus auf, welcher von breiten,

Fig. 44.



platten Dochten aufgesaugt wird, die in Haltern von Weissblech oder Messing, *i*, *i*, eingeschlossen sind. Diese Dochthalter sind unten, wo sie in den Alkohol tauchen, mehrfach durchlöchert, wie Fig. 45 zeigt. Der während der Operation verbrauchte Weingeist wird durch ununterbrochenen Zufluss aus dem Behälter *C* ersetzt, welcher durch das Rohr *k* mit der Rinne *A* in Verbindung steht. In den Behälter *C* ist eine mit Weingeist gefüllte Flasche umgestürzt, in deren Hals mittelst eines Korkes eine schräg abgeschnittene offene Glasröhre *r* befestigt ist.

Fig. 45.



Die Rinne ist mittelst der Arme *a*, *a* an den zwei Stativen *BB* befestigt, welche zugleich die Verbrennungsröhre, sowie die Schornsteine *h*, *h* tragen. Die Verbrennungsröhre liegt, soweit sie erhitzt wird, auf einer Rinne *b*, *b* von Eisen, die mit etwas Magnesia bestreut ist,

um ein Anhängen der Röhre zu verhindern. Da die Spiritusflamme für sich hauptsächlich nur den unteren Theil der Röhre erhitzen würde, so muss die Flamme durch die eisernen Schornsteine *h*, *h* zusammengehalten werden, so dass sie zugleich den oberen Theil der Röhre umspült.

Da es bei der Verbrennung nothwendig ist, einzelne Theile der Röhre für sich erhitzen zu können, während andere kalt bleiben, so setzt man die Dochte nur nach und nach ein, an die Stellen, welche man zu erhitzen beabsichtigt.

Die Regulirung des Feuers ist übrigens hierbei bedeutend schwieriger als mit Holzkohlen, und die Hitze, welche man erzeugen kann, nicht hoch genug, um ohne Anwendung von Sauerstoffgas der vollständigen Verbrennung mit Kupferoxyd sicher zu sein.

Gaslampen. Seit der Gebrauch des Leuchtgases als Brennmaterial in den chemischen Laboratorien allgemeiner geworden ist, hat man sich bemüht, Gaslampen zu construiren, womit Verbrennungsröhren auf die zur organischen Analyse erforderliche Weise erhitzt werden können. Obgleich man schon jetzt einige derartige Lampen kennt, welche zu Verbrennungen angewendet werden können, so sind sie doch noch zu complicirt, zum Theil sehr schwierig zu handhaben und oft kostbar, als dass sie mit der Anwendung von Holzkohlen in Bezug auf Leichtigkeit und Sicherheit der Handhabung und Billigkeit concurriren könnten. Wir unterlassen daher eine genauere Beschreibung derselben und verweisen nur auf folgende Beschreibungen:

Baumhauer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 21.
Hofmann, ebend. Bd. XC, S. 235.
Magnus, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 32.

Korke. Die Verbindung zwischen der Verbrennungsröhre und den engeren Röhren, namentlich der Chlorcalciumröhre, wird durch einen durchbohrten Kork bewerkstelligt. Die hierzu anzuwendenden Korke müssen fehlerfrei, glatt und durch Klopfen oder Drücken gehörig erweicht sein. Unmittelbar vor der Verbrennung trocknet man sie einige Stunden im Wasserbade bei 100° C. oder im Luftbade bei 120° bis 130° C. Man muss die Korke nicht höher erhitzen, weil sie sonst sehr spröde und zerbrechlich werden. Nach Marchand und Erdmann umgiebt man die Verbrennungskorke zweckmässig mit einem Stanniolblättchen oder mit Bleifolie, um die Verflüchtigung von Wasser während der Analyse zu hindern. Der durchbohrte Kork wird an der unteren Fläche mit einem runden Stanniolblättchen belegt, welches etwas grösser als die Korkfläche ist, und die überstehenden Ränder gegen den Kork umgebogen und angedrückt. Man drückt hierauf mit der Chlorcalciumröhre gegen die Folie, in der Weise, dass sie durchbohrt wird und die Ränder der Folie in die Durchbohrung des Korkes eintreten und die Innenwand des Korkes dicht umschliessen. Zieht man hierauf die Chlorcalciumröhre vorsichtig heraus, so kann man sie von der entgegengesetzten Seite der Durchbohrung einführen und so dieselbe an dem Verbrennungsrohr luftdicht befestigen.

Kautschukröhren. Die Verbindung der Chlorcalciumröhre mit dem Kaliapparat geschieht durch Kautschukröhren, die man leicht aus einer Kautschukplatte sich darstellt, indem man ein Stück derselben über ein Röhrchen zusammenbiegt und hierauf mit einer reinen Scheere in einem einzigen Schnitt der Länge des Röhrchens nach die beiden

Ränder der Kautschukplatte abschneidet, wobei durch den Druck der Scheere die frischen Schnittränder zusammengedrückt werden und fest halten.

Jetzt verschafft man sich leicht Röhren von vulkanisirtem Kautschuk, welche überall im Handel vorkommen. Wenn dieselben so eng sind, dass sie nur mit Anwendung von Gewalt über die Röhren gezogen werden können, so braucht man sie gerade nicht durch Seideschnur festzubinden, doch ist dies der Sicherheit wegen vorzuziehen.

Kupferoxyd. Zu Verbrennungen bedient man sich des durch Glühen von salpetersaurem Kupferoxyd dargestellten Kupferoxyds, da das auf nassem Wege bereitete Oxyd schwieriger rein darzustellen und viel hygroskopischer als ersteres Oxyd ist.

Man löst Kupferbleche, nachdem man sie vorher ausgeglüht und in Wasser geworfen hat, um die Oberfläche rein zu erhalten, in reiner Salpetersäure auf, dampft die Lösung in einer Porcellanschale zur Trockne ein, und glüht das trockene Salz in einem bedeckten hessischen Tiegel im Kohlenfeuer; das geglühte Oxyd wird in einem Mörser fein zerrieben und in einem verschliessbaren Gefäss aufbewahrt. Es ist dicht, schwer, kohlschwarz und um so weniger hygroskopisch, je stärker es erhitzt gewesen. Bei sehr starkem Glühen wird das Oxyd sehr dicht und hart, und ist nur sehr wenig hygroskopisch. In kleine Stücke zerschlagen, dient es, nachdem das feine Pulver abgesiebt worden ist, vortrefflich bei Analysen flüchtiger Flüssigkeiten, sowie bei der Verbrennung mit Sauerstoffgas. Man kann damit die Röhre vollkommen anfüllen, da zwischen den einzelnen Stücken genug Zwischenräume bleiben, welche den Gasen den Durchgang gestatten.

Sehr zweckmässig ist auch das Körnen des Kupferoxyds, indem man es mit Wasser oder etwas Salpetersäure bespritzt und auf Glanzpapier hin und her bewegt; wobei es sich in rundliche Körner verwandelt, welche beim Glühen unverändert ihre Form beibehalten.

Dumas wendet das durch Glühen von Kupferdrehspähnen an der Luft oder in einem Strom von Luft dargestellte Oxyd an; es behält die Form der Spähne und leistet dieselben Dienste wie das gekörnte Oxyd.

Das Kupferoxyd, welches zu Verbrennungen gedient hat, wird durch Befeuchten mit Salpetersäure und Ausglühen wieder brauchbar. Hat man Verbindungen organischer Säuren mit alkalischen Basen verbrannt, so muss das Oxyd mit kalter verdünnter Salpetersäure digerirt, sodann mit Wasser ausgekocht und wohl ausgewaschen werden. Das zur Verbrennung chlorhaltiger Stoffe angewendete Kupferoxyd muss wieder ganz in Salpetersäure gelöst werden und das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd völlig ausgefällt werden. Es genügt jedoch auch, die Lösung mit überschüssiger Salpetersäure in einer Porcellanschale einzudampfen und den Rückstand zu glühen.

Chromsaures Bleioxyd. Bei schwer verbrennlichen Körpern zieht man das chromsaure Bleioxyd dem Kupferoxyd vor, und bei den Alkalisalzen und Erdalkalisalzen organischer Säuren, sowie bei chlorreichen Substanzen muss es fast in allen Fällen statt des Kupferoxyds angewendet werden. Das chromsaure Bleioxyd, $PbO . CrO_3$, wird in Berührung mit verbrennlichen Stoffen beim Erhitzen zu Chromoxyd und metallischem Blei reducirt und ist daher im Stande, 12,4 Proc. Sauerstoff an diese abzugeben. Obgleich dessen verwendbare Sauerstoffmenge bei gleichem Gewicht weniger beträgt als die des Kupfer-

oxyds (20 Proc.), so verbrennen organische Stoffe doch leichter vollständig mit chromsaurem Bleioxyd als mit Kupferoxyd, weil ersteres schmilzt und in starker Hitze Sauerstoffgas entwickelt, wodurch die Verbrennung abgeschiedener Kohle leicht stattfindet.

Das chromsaure Bleioxyd wird durch Fällen einer Lösung von Bleizucker mit zweifach-chromsaurem Kali und sorgfältiges Auswaschen des Niederschlages dargestellt. Es wird hierauf an der Luft getrocknet und bei starker Rothglühhitze bis zum Weichwerden oder Schmelzen erhitzt. Beim Glühen verwandelt sich seine schöne gelbe Farbe in eine schmutzig braunrothe, welche beim Erkalten nur wenig heller wird. Es wird aufs Feinste gepulvert, worauf es eine schmutzig gelbe Farbe zeigt, und in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt. Bevor man es zur Verbrennung verwendet, wird es in einer Porcellanschale oder einem Tiegel über der Spirituslampe erhitzt, um die hygroskopische Feuchtigkeit zu entfernen. Es zeigt sich indessen mit Kupferoxyd verglichen nur wenig hygroskopisch.

Natron-Kalk. Man erhält den zur Bestimmung des Stickstoffs nach Varrentrapp und Will anzuwendenden Natron-Kalk, wenn man zu Natronlauge, welche 1 Thl. Natronhydrat gelöst enthält, 2 Thle. Aetzkalk setzt, die Mischung zuerst in eisernen Gefässen eindampft, und zuletzt im Tiegel glüht. Die Masse muss fein gepulvert und in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden, da sie aus der Luft leicht Wasserdampf und Kohlensäure aufnimmt. Bei dem Gebrauch nimmt man die erforderliche Menge heraus und erhitzt sie in der Porcellanschale oder einem Tiegel über der Lampe, um das Ammoniak und Wasser, welches der Natronkalk aus der Luft aufgenommen haben kann, zu entfernen.

Wenn man bei der Bereitung des Natron-Kalks käufliches Natronhydrat anwendet, so muss dieses vorher auf einen Gehalt an Salpetersäure geprüft werden, weil ein solcher die Analyse ungenau machen würde.

Metallisches Kupfer. Das metallische Kupfer wird bei der Verbrennung stickstoffhaltiger organischer Körper stets angewendet, um das Stickstoffoxyd zu reduciren, welches bei solchen Verbrennungen stets sich bildet. Man wendet es gewöhnlich in der Form feiner Drehspähne an, doch kann man auch dünnes Kupferblech nehmen, welches man spiralförmig zusammenrollt. Das Kupfer muss frei von Staub sein (Kupferdrehspähne, welche man als Abfall vom Drehen erhält, sind gewöhnlich sehr unrein) und eine rein metallische Oberfläche besitzen. Man glüht daher das Kupfer erst unter Luftzutritt, um anhängende organische Stoffe zu zerstören, bringt die Drehspähne durch Einpressen in eine Röhre von dem Durchmesser der Verbrennungsröhren in zweckmässige cylindrische Form und reducirt endlich das auf der Oberfläche gebildete Oxyd durch Glühen in einem Strom von getrocknetem Wasserstoffgas. Die Reduction findet entweder in langen Glasröhren oder in grösseren kupfernen Cylindern statt und man unterhält die Hitze, so lange man noch Wasserdampf entweichen sieht. Man lässt nun bei fortgesetztem Strom von Wasserstoffgas erkalten und nimmt erst nach völligem Erkalten den Apparat auseinander.

Das fein zertheilte metallische Kupfer der Oberfläche ist sehr hygroskopisch, und man muss es bei der Verbrennung unmittelbar aus

dem heissen Wasser- oder Luftbad in die Verbrennungsröhre bringen, ohne es viel mit den Fingern zu berühren.

In seltenen Fällen wendet man auch metallisches Kupfer an, welches durch Reduction von pulverförmigem Kupferoxyd dargestellt wurde.

Vorbereitung der Substanzen zur Analyse.

Wenn die organische Analyse, wie dies gewöhnlich der Fall ist, den Zweck hat, die Zusammensetzung einer bestimmten und reinen organischen Verbindung zu ermitteln und nicht etwa bloss die einer Handelswaare oder zufälligen Mischung (Guano, Steinkohlen, Braunkohlen, Holz u. s. w.), so hat man vorerst seine Aufmerksamkeit dahin zu richten, die zu analysirende Substanz im höchsten Grad der Reinheit sich zu verschaffen, und sich durch das Mikroskop, genauere Bestimmung der physikalischen Eigenschaften (z. B. des Siedepunkts) und alle zugänglichen anderen Mittel von der Gleichartigkeit der Substanz zu überzeugen.

Man hat ferner auf die hygroskopische Feuchtigkeit, welche alle Substanzen in grösserem oder geringerem Grade anziehen und condensiren, Rücksicht zu nehmen, und dieselbe zu entfernen. Dies geschieht entweder durch längeres Verweilen der Substanz unter einer Glasglocke neben einem Gefäss mit Schwefelsäurehydrat, rascher wenn man ausserdem die Luft durch Auspumpen entfernt, oder durch Erhitzen auf 100° C. oder höhere Temperatur, am besten in trockener Luft, welche man unausgesetzt längere Zeit darüber hinstreichen lässt, wie unten bei der quantitativen Bestimmung des hierbei entweichenden Wassers näher angegeben wird. Man muss sich nun davon überzeugen, dass der Körper unter den stattfindenden Umständen kein Wasser mehr abgiebt, und somit keinen Gewichtsverlust erleidet. Man wägt daher nach einer für verschiedene Stoffe wechselnden Zeit die Substanz, bringt sie noch 1 Stunde in die nämlichen Umstände wie früher und wägt abermals. Wenn das Gewicht sich hierbei unverändert zeigt, so hat man Gewissheit, dass kein weiteres, unter den angewendeten Umständen entfernbares Wasser vorhanden ist. Man kann die Substanz hierauf unmittelbar der Analyse unterwerfen, muss aber hindern, dass sie wieder Wasserdämpfe aus der Luft aufnimmt. Man hebt sie daher in wohl verschliessbaren Gläsern, oder auch unter einer Glocke neben Schwefelsäurehydrat auf.

Das Abwägen der zur Analyse bestimmten Menge fester Körper nimmt man am besten in kleinen, an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhren vor; bei sehr hygroskopischen Substanzen schliesst man das offene Ende durch einen Kork mit ganz glatter Oberfläche, den man möglichst wenig in die Hand nimmt. Flüchtige Flüssigkeiten werden, wie später genau beschrieben wird, in zugeschmolzenen Glaskügelchen gewogen, nicht flüchtige Flüssigkeiten entweder in Röhrchen, die man auf einem Fuss von Blech (Fig. 46) senkrecht stehend auf die Wagschale bringt, oder in kleinen Schiffchen von Platin oder Porcellan. Um in letzteren Fällen ein Anziehen von Feuchtigkeit zu vermeiden, legt man das Schiffchen zwischen zwei Uhrgläser, die man durch eine Messingzwenge zusammenhält. Für viele Substanzen ist es indessen ohne bemerklichen Einfluss,

Fig. 46.



ob man ihr Gewicht in abgeschlossenen Räumen oder bei Zutritt von Luft bestimmt.

Man hat nun ein bestimmtes Gewicht der Substanz unter Verhältnissen, die sich stets wieder herbeiführen lassen, und kann darin unmittelbar den Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und den übrigen Elementen bestimmen. Eine andere Frage ist es dagegen, ob die Substanz noch chemisch gebundenes Wasser (namentlich Krystallwasser) enthält, oder ob darin weiteres (durch Erwärmen austreibbares) Wasser enthalten ist. Um diese Frage zu erledigen, hat man eine abgewogene, unter denselben Umständen wie oben erhaltene Menge von Substanz bis nahe unter die Temperatur zu erhitzen, bei welcher dieselbe sich zersetzt oder verflüchtigt, und den dabei stattfindenden Verlust zu ermitteln, welcher die Menge des Wassers anzeigt. Zuweilen ist es indessen nicht ausführbar, durch Erhitzen das Wasser zu entfernen, welches wir als solches in Körpern annehmen (Krystallwasser), indem bei der hierzu erforderlichen Temperatur die Substanz sich völlig zersetzt oder verflüchtigt. In solchen Fällen bleibt immer eine gewisse Unsicherheit, und wenn es nicht auf anderen Wegen gelingt, die Substanz wasserfrei zu erhalten, müssen wir uns mit Wahrscheinlichkeitsgründen behelfen, ob die Substanz noch Krystallwasser enthält, oder ob alles Wasser wesentlich zur Zusammensetzung gehört (z. B. äthionsaure Salze, Alloxan, Alloxantin). Es kommt häufig vor, dass bei der Analyse organischer Stoffe das als Krystallwasser vorhandene Wasser den wesentlichen Elementen des organischen Stoffes zugerechnet wird, wenn nämlich entweder das Wasser erst bei einem der Zersetzungstemperatur nahe stehenden Wärmegrad entweicht, oder überhaupt die zur Austreibung des Wassers nöthige Temperatur nicht bei den Bestimmungen angewendet wird.

Die Bestimmung des durch Erwärmen austreibbaren Wassers ist daher von Wichtigkeit, und wir wollen das Verfahren, welches man anzuwenden hat, genauer angeben.

In der Mehrzahl der Fälle genügt es, eine zwischen zwei Uhrgläsern abgewogene Menge der in einem unveränderlichen Zustand der Trockenheit befindlichen Substanz auf dem einen Uhrglas in dem Wasserbade bis 100° C. zu erhitzen, und nach Verlauf von einer oder zwei Stunden wieder zu wägen. Hat hierbei ein Gewichtsverlust stattgefunden, so bringt man dieselbe Substanz nochmals in das Wasserbad, und wiederholt dies so lange, als noch eine Gewichtsabnahme bemerklich ist.

Dasselbe einfache Verfahren ist auch für höhere Temperaturen anwendbar, nur muss man dabei das Erhitzen im Luftbade oder Oelbade bei constanter Temperatur vornehmen.

Weit rascher geschieht das Trocknen in einem Strom von trockener Luft. Man bringt die Substanz in den vorher gewogenen Apparat *A* (Fig. 47 a. f. S.) und erfährt durch abermaliges Wägen das Gewicht der Substanz. Eine Chlorcalciumröhre *C* (Fig. 49) befestigt man mittelst eines Korkes an dem weiteren Arm, verbindet den anderen Arm, wie Fig. 48 zeigt, mit einem Aspirator und erhitzt im kupfernen Wasserbade zum Kochen. Man saugt an der Röhre *B*, welche als Heber wirkt, wodurch ein durch das Chlorcalcium eintretender Luftstrom zum Ersatz des ausfliessenden Wassers herbeigeführt wird. Will man hierbei eine höhere Temperatur zum Trocknen anwenden, so wird das kupferne Gefäss mit Kochsalzlösung, Chlorzink oder Oel gefüllt; in die-

sem Fall muss man zugleich ein Thermometer in das Bad bringen, um die Temperatur bestimmen und regeln zu können.

Fig. 47.

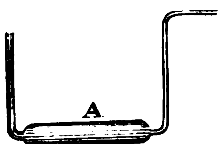


Fig. 48.

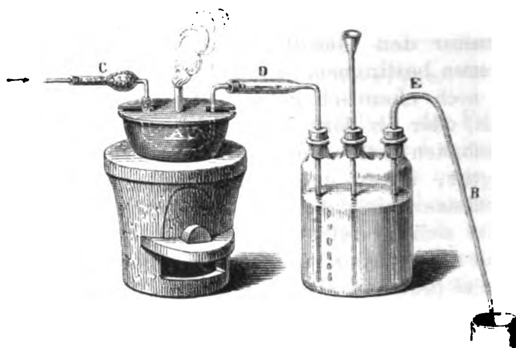
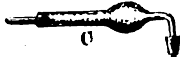
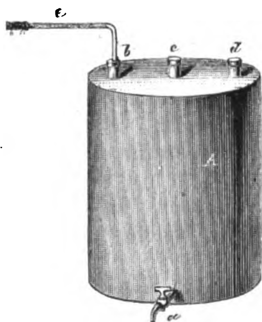


Fig. 49.



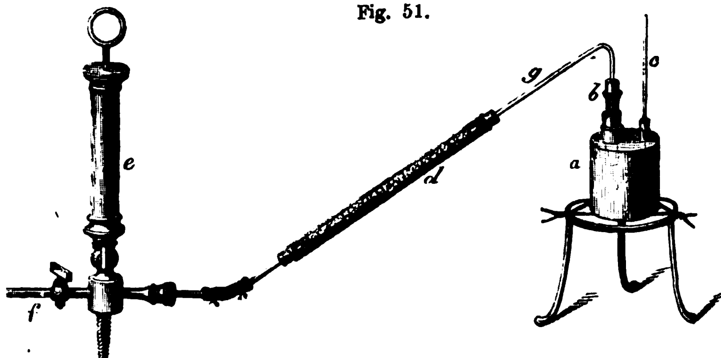
Statt der Glasflasche wendet man noch bequemer einen Aspirator, etwa den Fig. 50 gezeichneten Apparat von Blech, an; er fasst beiläufig 50 Pfd. Wasser. Die Oeffnung *d*, welche mit einem Korkstöpsel verschlossen oder mit einem Trichter versehen ist, dient zum Nachfüllen des ausgeflossenen Wassers. Die mittlere Oeffnung *c* ist gleichfalls mit einem Korkstöpsel verschlossen: sie dient dazu, um der Luft bei dem Nachfüllen des Wassers Ausgang zu verschaffen. Die Mündung *b* endlich ist mit dem Trockenrohre *A* auf geeignete Weise verbunden. Den Ausfluss des Wassers regulirt man durch die Stellung des Hahns *a*.

Fig. 50.



Substanzen, welche das Wasser mit äusserster Hartnäckigkeit zurückhalten, trocknet man im luftleeren Raume, unterstützt durch eine steigende Temperatur. Fig. 51 zeigt diese Einrichtung. *e* ist eine kleine Handluftpumpe, *d* ein Chlorcalciumrohr, welches durch die Röhre *g* mit einer cylindrischen, starken Röhre *b* in Verbindung steht. Letztere, welche

Fig. 51.



die auszutrocknende Substanz enthält, setzt man in ein eisernes oder kupfernes Gefäss *a* mit einer concentrirten Auflösung von Chlorzink, erhitzt sie darin bis nahe an die Temperatur, bei welcher die Materie zersetzt wird. Zur Regulirung derselben dient das Thermometer *o*. Nachdem man die feuchte Luft durch die Luftpumpe entfernt hat, lässt man von Zeit zu Zeit durch Oeffnen des Hahns *f* wieder Luft in den Apparat hinein; diese wird bei ihrem Durchzuge durch das Chlorcalciumrohr jedesmal von aller hygroskopischen Feuchtigkeit befreit, und in ganz kurzer Zeit, meistens in einigen Minuten, erreicht man mit Hülfe dieser Einrichtung die völlige Entfernung alles hygroskopischen oder gebundenen Wassers.

Specielles Verfahren.

Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs geschieht stets in einer Operation; man verbrennt eine abgewogene Menge des organischen Körpers und sammelt das dabei entstehende Wasser und die Kohlensäure in der Chlorcalciumröhre und dem Kaliapparat auf, durch deren Gewichtszunahme die Menge der bei der Verbrennung gebildeten Kohlensäure und des Wassers sich ergiebt. Da die Zusammensetzung des Wassers und die der Kohlensäure bekannt sind, so berechnet sich der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff aus dem Gewicht der erhaltenen Kohlensäure und des Wassers.

Wir gehen nun zu der Beschreibung des speciellen Verfahrens bei der Verbrennung über und werden alle Vorsichtsmaassregeln anführen, welche man zur Erhaltung genauer Resultate treffen muss.

Die Verbrennungsröhre wird nöthigenfalls mit Wasser ausgewaschen und mit Papier, womit man einen Glasstab umwickelt hat, ausgetrocknet; nach dem Ausziehen und Zuschmelzen der Spitze wird sie sehr heiss gemacht, und eine lange engere Röhre bis auf das geschlossene Ende eingesteckt, Fig. 52. Indem man nun mit dem Munde die

Fig. 52.



Luft aus der engeren Röhre herauszieht, wird mit derselben der letzte Rest von Feuchtigkeit hinweggenommen. Die trockene Röhre wird mit etwas heissem Kupferoxyd zuletzt noch ausgespült, und dieses auf die Seite gethan. Damit man ein bestimmtes Maass für die Quantität hat, welche man mit der Substanz mischen will, füllt man jetzt die Röhre zu $^3/_4$ ihrer Länge mit reinem Kupferoxyd aus dem Tiegel an, in dem es frisch geglüht wurde, wobei man vermeiden muss, es mit irgend einer fremden Materie in Berührung zu bringen; dieses Kupferoxyd ist bestimmt, mit der zu verbrennenden Substanz gemischt zu werden.

Die Mischung fester Materien geschieht meistens in einem heissen, tiefen Porcellanmörser mit glattem, jedoch mattem Boden; der Mörser

wird vorher mit reinem Kupferoxyd ausgerieben und dieses auf die Seite gethan; man schüttet die abgewogene Substanz in den Porcellanmörser und spült nun das Röhrchen, worin sie gewogen wurde, mit Kupferoxyd sorgfältig nach; war das Röhrchen mit der Substanz nur tarirt, so wird es nach dem Ausschütten derselben in den Mörser bei Seite gethan, und nach vollendeter Mischung zurückgewogen. Man vertheilt zuerst die Substanz mit wenig Kupferoxyd, mischt so innig als möglich und setzt nach und nach die ganze Quantität Kupferoxyd zu, welche man in die Verbrennungsröhre eingefüllt hatte.

Das Mischen muss mit der geringsten Anstrengung bewerkstelligt werden können; die Substanz und das Kupferoxyd müssen deshalb, die erstere vor dem Wägen, das letztere vor dem zweiten schwächeren Ausglühen, in ein feines Pulver verwandelt werden. Enthält das Kupferoxyd harte Körner, so lässt sich die Mischung nicht innig machen: es geschieht dann häufig, dass die Pistille von denselben abspringt, wodurch Theile der Mischung aus dem Mörser herausgeschleudert werden. Wenn man bei der Mischung den Mörser auf einen Bogen von glattem weissen Papier stellt, so kann man leicht sehen, ob man etwas von der Mischung verloren hat oder nicht.

Die Mischung wird aus dem Mörser in die Verbrennungsröhre gefüllt, mit der Vorsicht, dass man zuerst etwa einen halben Zoll reines Kupferoxyd auf den Boden derselben bringt; der Mörser wird mit reinem Kupferoxyd nachgerieben und ausgespült, und ausser diesem wird die Röhre bis 1 Zoll von der Mündung mit reinem Kupferoxyd aufgefüllt. Bei Fig. 53 sind die Längen der verschiedenen Lagen von reinem Kupferoxyd, Mischung, Nachspülung und wieder reinem Oxyd durch Striche ungefähr angedeutet.

Fig. 53.



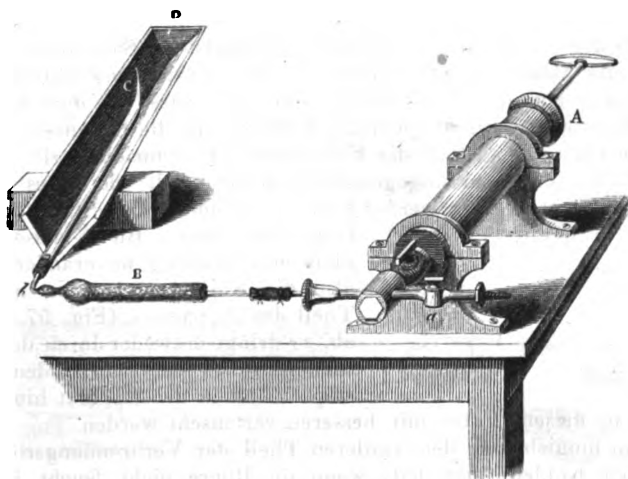
Wenn es wegen der Beschaffenheit der zu analysirenden Substanz nicht zulässig ist, dieselbe mit warmem Kupferoxyd zu mischen, so hat dasselbe beim Mischen aus der Luft Feuchtigkeit angezogen, welche man wieder entfernen muss.

Dies geschieht am einfachsten durch eine ähnliche Vorrichtung, wie die, welche soeben beschrieben worden ist, um das Wasser aus der Substanz bei einer höheren Temperatur, unterstützt durch einen verminderten Luftdruck, zu entfernen. Fig. 54 und 55 zeigen diese Vorrichtung. *A* ist die Luftpumpe, *B* das Chlorcalciumrohr, *C* die mit der Mischung gefüllte Verbrennungsröhre; sie liegt in einem Bett von Holz, *D*, und wird mit 120° C. heissem Sande umgeben. Vor dem Auspumpen der Luft wird die Röhre mit der Mischung flach auf einen Tisch mehrmals aufgeklopft, so dass sich über der Mischung ein sichtbarer leerer Raum bildet; wird es versäumt, der Luft bei dem Auspumpen Raum zum Entweichen zu geben, so begiebt sich die Mischung, sobald die Luftpumpe in Bewegung gesetzt wird, in die Chlorcalciumröhre. Indem man nun in der Verbrennungsröhre einen luftleeren Raum hervorbringt, und von Zeit zu Zeit wieder durch Oeffnen des Hahns *a* trockene Luft einströmen lässt, ist nach 10- bis 12maligem Auspumpen die Mischung als trocken zu betrachten.

Man befestigt nun sogleich mittelst des vorher getrockneten durch-

bohrten Korkes das Chlorcalciumrohr an die Verbrennungsröhre und legt sie in den Verbrennungsofen.

Fig. 54.



Die Verbrennungsröhre und Chlorcalciumröhre müssen genau horizontal oder etwas gegen den Kaliapparat geneigt gelegt werden, damit das in dem engen Theile der letzteren sich sammelnde Wasser von selbst hineinfliesst; man legt zu diesem Zweck den hinteren Theil des Ofens etwas höher, als den vorderen. Fig. 56 zeigt die zur Verbrennung hergerichteten und zusammengefügten Theile

Fig. 55.

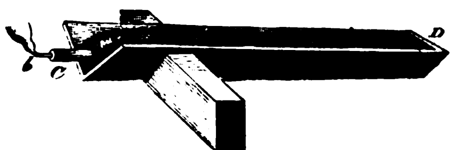
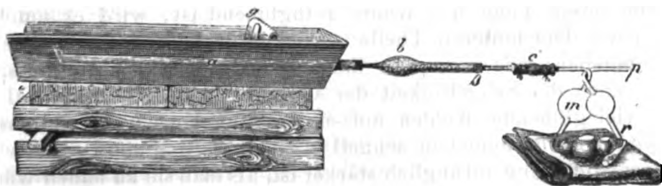


Fig. 56.



der Vorrichtung. *a* ist die Verbrennungsröhre, *b* die Chlorcalciumröhre, welche durch ein Kautschukröhrchen mit *m*, der grösseren Kugel des Kaliapparates, in Verbindung steht, *e* ist ein Ziegelstein. *f* ein darunter geschobenes Stück Eisen, um dem Ofen eine nach dem Kaliapparate geneigte Lage zu geben.

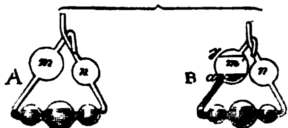
Die Verbrennungsröhre wird, ehe sie mit der Chlorcalciumröhre verbunden wird, mehrmals flach auf einen ebenen Tisch stark aufgeklopft; man hat mit Vorsicht darauf zu achten, dass über dem Kupferoxyd ein Luftraum vorhanden ist, welcher den gasförmigen Producten einen Ausgang gestattet; es geschieht sonst häufig, dass das Kupfer-

oxyd hervorgeschleudert wird, oder dass sich die Röhre am hinteren Theil verstopft.

Ehe man nun die Verbrennung beginnt, ist es vor allen Dingen nöthig, dass man sich versichert, ob alle Verbindungen luftdicht schliessen.

Um dies zu erfahren, zieht man vermittelst der Saugröhre mit dem Munde eine kleine Quantität Luft aus dem zusammengefügten Apparate heraus; eine natürliche Folge davon ist, dass bei dem Aufhören des Ziehens eine gewisse Quantität Kalilauge in die Schenkelröhre der Kugel *m* tritt. Der Stand der Flüssigkeit ist demnach darin um $1^1/_2$ Zoll höher, als in dem entgegengesetzten Schenkel, wie dieses deutlich an Fig. 57 B beobachtet werden kann, wo α und β den Stand der Kalilauge bezeichnen. Bleibt dieser Stand nicht eine Zeitlang unverändert, sinkt also die Kalilauge in den mittleren Theil des Apparates (Fig. 57 A) hinab, so dringt entweder durch das Kautschukröhrchen oder durch den Korkstöpsel Luft in den Apparat hinein; sie müssen in diesem Falle mit besseren vertauscht werden.

Fig. 57.



Man umgiebt nun den vorderen Theil der Verbrennungsröhre mit glühenden Kohlen; man hat, wenn die Röhre nicht feucht ist oder Knoten enthält, nie ein Zerspringen derselben zu befürchten. Ist das Kupferoxyd nicht ganz trocken, so sieht man sogleich bei der ersten Einwirkung der Wärme einen mehr oder minder bemerkbaren Beschlag an dem vorderen leeren Ende der Röhre *a*, welcher einen Zoll lang aus dem Ofen hervorragt; in diesem Falle kann man darauf rechnen, dass die Wasserstoffbestimmung etwas zu hoch ausfallen wird.

Um das Herabfallen der Kohlen zu vermeiden und um die übrigen Theile der Röhre vor der Einwirkung des Feuers zu schützen, dient der doppelte Schirm, Fig. 56, *g* (S. 849); er wird aus starkem Eisenblech nach der Oeffnung des Ofens ausgeschnitten, und man giebt ihm die Form Fig. 58.

Fig. 58.



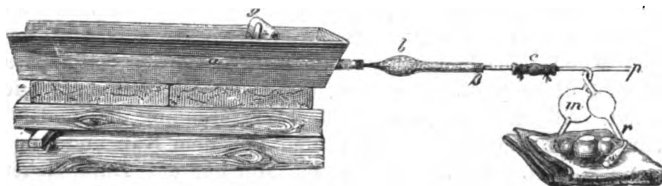
Man stellt den Schirm hinter dem vorderen Theile der Verbrennungsröhre, der reines Kupferoxyd enthält, auf, und nachdem dieser Theil der Röhre rothglühend ist, wird er um $^1/_2$ bis 1 Zoll nach dem hinteren Theile zurückgerückt, und dieser Theil mit Feuer umgeben; wie weit man ihn jedesmal zurückrücken muss, richtet sich nach der Schnelligkeit der Gasentwickelung. Jedesmal müssen so viel glühende Kohlen auf einmal angelegt werden, dass die Röhre, ganz davon umgeben, schnell glühend werden muss. Auch wenn die Gasentwickelung anfänglich stärker ist, als man sie zu haben wünscht, darf man die einmal angelegten Kohlen nicht wieder entfernen; sie wird durch die Wegnahme derselben nur in seltenen Fällen verlangsamt, aber die Verbrennung kann dadurch unvollkommen gemacht werden; man muss die Gasentwickelung durch Erhitzen von kürzeren Stellen der Röhre zu reguliren suchen.

Der vordere, aus dem Ofen hervorragende, leere Theil der Verbrennungsröhre muss während des ganzen Verlaufes der Verbrennung so heiss erhalten werden, dass sich nicht die kleinste Quantität Wasser darin condensiren kann; man ist in diesem Falle vor einem Verlust an Wasser vollkommen sicher.

Die Verbrennung würde am regelmässigsten vor sich gehen, wenn man dem Glase der Verbrennungsröhre alle Wärmeleitungsfähigkeit benehmen könnte; dies ist nun nicht der Fall, man kann aber nicht aufmerksam genug darauf sein, dass man jedesmal nur kurze Strecken der Verbrennungsröhre zum Glühen bringt; die Gasblasen müssen ununterbrochen, doch nicht zu rasch auf einander folgen. Wenn die Anzahl der Träger der Verbrennungsröhre zu gering ist, so biegt sich zuweilen ein Stück der Verbrennungsröhre; ein Aufblasen derselben hat man aber in keinem Falle zu befürchten, indem der Druck der Flüssigkeit, den das Gas zu überwinden hat, auf das möglicher Weise weich gewordene Glas zu gering ist.

Die Stellung des Kaliapparates während der Verbrennung ist aus Fig. 59 ersichtlich. Man schiebt unter *r* ein Stück Kork *s* unter, so

Fig. 59.

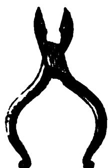


dass dieser Theil etwas höher liegt, als der hintere Theil; man giebt ihm eine weiche Unterlage, am besten eine Serviette. Wenn die ganze Verbrennungsröhre zu Ende der Operation mit glühenden Kohlen umgeben ist, erhöht man die Temperatur in der ganzen Länge des Ofens, von unten, indem man der Luft Zutritt zu dem Roste verstattet, und von oben vermittelst des Windfächers. Sobald die Gasentwickelung schwächer wird, entfernt man das Korkstück und giebt dem Kaliapparate die horizontale Stellung (siehe Fig. 57 A).

Man sieht in diesem Zeitpunkte, ob die Verbrennung vollkommen gelungen oder fehlerhaft ist; hört die Gasentwickelung auf einmal auf, so kann man der vollkommenen Verbrennung sicher sein; dauert sie hingegen in Pausen längere Zeit fort, so war die Mischung nicht sorgfältig genug gemacht; man kann auf einen Verlust in der Kohlenstoffbestimmung sicher rechnen.

Sobald sich kein Gas mehr entwickelt, steigt die Kalilauge in die Schenkelröhre der Kugel *m*; die Einrichtung dieser Kugel entfernt jede Gefahr eines Zurücksteigens der Flüssigkeit in die Chlorcalciumröhre, und macht, dass man sich in der jetzt vorzunehmenden Operation nicht zu übereilen braucht. Wenn nämlich diese Kugel bis zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt ist, hört alles weitere Steigen derselben auf, der untere Theil des Kaliapparates steht, wie bemerkt, horizontal, er ist zur Hälfte leer, und es tritt von da an Luft in die Kugel *m*, Fig. 57 B. *y* deutet die Höhe an, bis zu welcher die Kalilauge steigen kann. Hat sie diesen Punkt erreicht, so steht dem Eintreten der Luft nichts mehr im Wege.

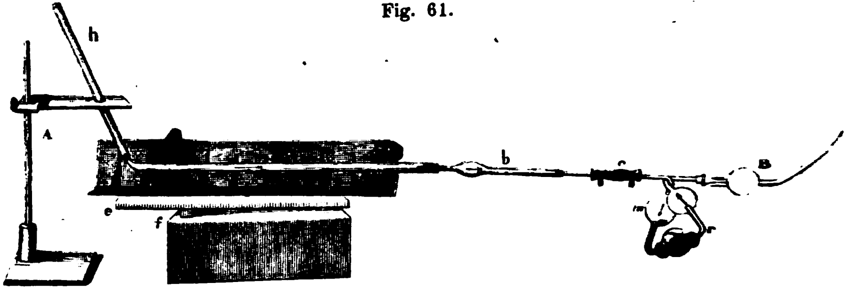
Fig. 60.



Man entfernt jetzt die Kohlen, welche den hinteren Theil der Verbrennungsröhre und die gebogene Spitze umgeben, und schneidet diese Spitze ab. Am besten geschieht dies vermittelst einer kleinen Zange, Fig. 60, mit welcher man die äusserste Spitze abkneipt. Auf die offene Spitze

steckt man eine passende, 15 bis 20 Zoll lange Röhre *h*, welche durch den Halter *A*, Fig. 61, getragen wird.

Fig. 61.



Die Oeffnung des Kaliapparates verbindet man durch einen kleinen ausgefeilten Korkstöpsel mit der Saugröhre (Fig. 41 a. S. 839) und zieht mit dem Munde eine gewisse Portion Luft durch den Kaliapparat, dem man die nämliche Stellung, wie während der Verbrennung, wiedergegeben hat. Alle Kohlensäure und der Wasserdampf, die in dem Apparate zurückgeblieben sind, werden nun von dem Kali und dem Chlorcalcium absorbirt. Fig. 61 stellt den Moment des Durchziehens von Luft dar. Man fasst den Kaliapparat bei *r* mit der Linken und hebt diesen Theil ein wenig; mit der Rechten hält man die Saugröhre *B*.

Man bemerkt bei diesem Hindurchziehen der Luft bei der vollkommenen Verbrennung nicht den mindesten Geschmack, bei unvollkommener ist er mehr oder weniger brenzlich; man kann von dem letzteren nicht in allen Fällen auf eine misslungene Analyse schliessen, denn sehr oft weichen zwei Analysen nicht im Geringsten von einander ab, obwohl man in der einen geschmackloses Gas erhalten hat, und in der anderen nicht.

Wenn sich bei der Verbrennung sehr kohlereicher Substanzen etwas Kohle auf das reducirte Kupfer abgesetzt hatte, so verbrennt diese auf Kosten des Sauerstoffs der nach der Verbrennung durch die Röhre geleiteten Luft.

Bei dem im Vorhergehenden beschriebenen Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs ist es in manchen Fällen vortheilhaft, einige Abänderungen eintreten zu lassen, welche von der Eigenthümlichkeit der zu analysirenden Substanz abhängen.

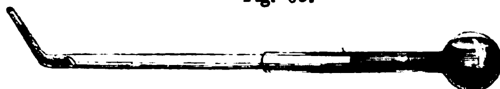
Bei sehr hygroskopischen Substanzen, oder auch bei solchen, welche man ohne Gefahr einer Zersetzung nicht mit warmem Kupferoxyd mischen darf, verfährt man in folgender Weise. Man füllt das noch fast glühend heisse Kupferoxyd in eine an einem Ende zugeschmolzene weite Glasröhre oder einen enghalsigen Kolben, Fig. 62, ein, die man nach dem Abkühlen des offenen Endes mit einem Kork luftdicht verschliesst, und lässt es darin vollständig erkalten. Nachdem dies geschehen, führt man die gereinigte und getrocknete Verbrennungsröhre, wie Fig. 63 zeigt, in die mit Kupferoxyd gefüllte Röhre ein und lässt eine 3 bis 4 Zoll lange Schicht davon hineinfallen. Aus dem, mit der zu analysirenden Substanz gefüllten und tarirten Röhrchen schüttet man nun die zur Analyse nothwendige Menge in die Verbrennungsröhre ein, verschliesst letztere mit einem Kork und erfährt durch sofortiges Zurückwiegen des Röhrchens die Menge der zur Analyse verwendeten

Substanz. Man füllt hierauf in gleicher Weise wie früher etwa 5 Zoll Kupferoxyd in die Verbrennungsröhre, wobei man Sorge trägt, die

Fig. 62.



Fig. 63.



oben haftenden Theilchen der zu analysirenden Substanz mit hinunter zu spülen. Es handelt sich nun darum, eine innige Mischung der Substanz mit dem Kupferoxyd zu bewirken, und dies erreicht man am besten mittelst eines einmal gewundenen blanken Eisendrahtes, Fig. 64, den man unter beständigem Drehen auf und ab bewegt; meistens ist nach 6 Minuten die Mischung vollendet. Wenngleich nach diesem Verfahren, welches zuerst Mitscherlich, später Erdmann, Marchand und Bunsen anwandten, keine so innige Mischung, wie im Mörser erreicht wird, so genügt dieselbe doch in vielen Fällen, besonders wenn zuletzt noch Sauerstoffgas durch die Röhre geleitet wird.

Fig. 64.



Es giebt einige Materien, bei welchen eine genaue Bestimmung des Kohlenstoffs fast unmöglich ist, wenn man sich zur Verbrennung des Kupferoxyds bedient. Dazu gehören die Fette und kohlenstoffreiche fette Säuren, Steinkohlenarten, Graphit, Indigo, Ulmin und alle Materien, welche diesen ähnlich sind. Bei Steinkohlen z. B. hört die Gasentwickelung zu Ende der Verbrennung nicht auf, sie wird wohl nach und nach langsamer, aber selbst eine Stunde nachher, wenn sehr starkes Feuer gegeben worden war, steigt die Kalilauge nicht zurück.

Die Ursache liegt unstreitig darin, dass die Verbrennung ungleich ist. Bei der ersten Einwirkung des Feuers entwickeln sich brennbare Gasarten, welche das Kupferoxyd in der Umgebung jedes einzelnen Stäubchens der Substanz reduciren, und es bleibt eine zu grosse Menge von Kohle zurück, als dass diese durch Cementation verbrennen könnte.

In allen diesen Fällen muss das gewöhnliche Verfahren der Verbrennung eine Abänderung erleiden; solche Körper verbrennt man entweder mit chromsaurem Bleioxyd oder mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas.

Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd.

Das chromsaure Bleioxyd bietet bei der Verbrennung mehrere Vortheile vor dem Kupferoxyd dar. Es ist nicht hygroskopisch und kann daher, ohne dass man eine Anziehung von Wasser zu befürchten hat, in dem gelinde erwärmten Mörser mit der organischen Substanz gemischt werden. Da es beim Glühen schmilzt, so kommt es mit der zu verbrennenden Substanz in innigere Berührung als das starre Kupferoxyd; ausserdem entwickelt es bei starker Glühhitze allmälig Sauerstoffgas, in welchem etwa abgeschiedene Kohletheilchen verbrennen. Setzt man dem chromsauren Bleioxyd etwa $^1/_{10}$ seines Gewichts saures chromsaures Kali zu, so erhält man eine noch leichter zusammenbackende Masse, in welcher die am schwierigsten verbrennenden Kör-

per vollständig verbrennen (vergl. **Mayer**, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 204).

Bei Anwendung von chromsaurem Bleioxyd statt Kupferoxyd verfährt man genau in der zuerst beschriebenen Weise. Das chromsaure Bleioxyd wird vor jeder Analyse in einer Porcellanschale über der Spirituslampe erhitzt, bis seine bräunlich gelbe Farbe sich in eine dunkelgelbrothe verwandelt hat, worauf man es vor der Mischung wieder etwas abkühlen lässt und in dem erwärmten Mischungsmörser mit der organischen Substanz mischt. Man füllt nun die Mischung in die Verbrennungsröhre, in welche man vorher eine etwa zolllange Schicht von chromsaurem Bleioxyd gebracht hat, spült den Mörser mit chromsaurem Bleioxyd nach und füllt endlich die Verbrennungsröhre bis auf einen Zoll mit chromsaurem Bleioxyd an. Man kann auch, nachdem die Mischung und die Nachspülung in die Verbrennungsröhre gebracht sind, den vorderen Theil derselben mit stark geglühtem, körnigem Kupferoxyd anfüllen. Dieses bietet bei der Verbrennung den sich entwickelnden Gasen eine grössere Oberfläche dar, als das chromsaure Bleioxyd, namentlich wenn letzteres geschmolzen ist.

Die Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd wird auf die gewöhnliche Weise ausgeführt. Den vorderen Theil der Röhre erwärmt man mittelst glühender Kohlen zur Rothglühhitze, die man am besten so sehr ermässigt, dass kein Schmelzen des chromsauren Bleioxyds erfolgt. Die Mischung des chromsauren Bleioxyds mit der organischen Substanz wird dagegen bis zum Schmelzen des ersteren erhitzt und zuletzt eine so starke Hitze gegeben, dass sich Sauerstoffgas entwickelt. Man sieht in diesem Falle kleine Luftbläschen durch die Kalilauge unabsorbirt gehen. Die hierzu erforderliche hohe Temperatur halten nur sehr gute Röhren von böhmischem Glase aus, ohne sich zu biegen oder aufzublähen. Bei schlechterem Glase ist es unerlässlich, den stark zu erhitzenden Theil der Verbrennungsröhre mit einem dünnen Kupferblech zu umgeben, und mit einem Eisendraht, den man in Form eines Ringes um die Röhre biegt, daran zu befestigen.

Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas.

Organische Substanzen, welche sich nicht fein pulvern lassen, oder welche ausserordentlich reich an Kohlenstoff sind, verbrennt man am besten in der Weise, dass man sie mit Kupferoxyd gröblich mischt, durch Erhitzen die flüchtigen Theile zu Kohlensäure und Wasser verbrennt, und die rückbleibende Kohle durch Ueberleiten von Sauerstoffgas vollständig in Kohlensäure überführt. Man kann dies in verschiedener Weise ausführen, indem man entweder das Sauerstoffgas in der Röhre selbst entwickelt, oder das vorher in einem Gasometer aufbewahrte Sauerstoffgas durch die Röhre leitet. Letzteres Verfahren erfordert complicirtere Apparate, welche mit verschiedenen Abweichungen von **Hess**, **Dumas** und **Stas**, **Erdmann** und **Marchand**, und **Wöhler** beschrieben wurden.

a) Verbrennung mit Kupferoxyd und chlorsaurem oder überchlorsaurem Kali.

Wenn es nothwendig erscheint, die Verbrennung in Sauerstoffgas zu beendigen, so entwickelt man dieses am einfachsten in der Röhre

selbst aus chlorsaurem Kali, oder, nach Bunsen's Vorschlag, aus überchlorsaurem Kali. Man bringt zu diesem Zwecke an das Ende der Verbrennungsröhre eine $1^1/_2$ Zoll lange Schicht einer Mischung von 1 Thl. chlorsaurem Kali und 8 Thln. Kupferoxyd, welche man vorher über der Spirituslampe gelinde erwärmt und noch heiss eingefüllt hat. Hierauf folgt $^1/_2$ Zoll reines Kupferoxyd und endlich füllt man die Röhre wie gewöhnlich mit der Mischung von Kupferoxyd und der zu verbrennenden Substanz, zuletzt mit reinem Kupferoxyd an. Bei Anwendung von überchlorsaurem Kali bringt man dieses im geschmolzenen Zustande noch warm an das Ende der Röhre und trennt es durch einen frisch ausgeglühten Asbestpfropfen von dem Kupferoxyd und der Mischung.

Man vollendet die Verbrennung auf die gewöhnliche Weise, und erhitzt, sobald die Gasentwickelung ganz aufhört, den Theil der Röhre, wo sich das chlorsaure oder überchlorsaure Kali befindet, durch allmäliges Auflegen glühender Kohlen. Der freiwerdende Sauerstoff treibt die Kohlensäure vor sich her, verbrennt die zurückgebliebene Kohle und oxydirt das reducirte Kupfer, so dass häufig kleine Gasblasen durch den Kaliapparat unabsorbirt gehen. Hat sich so viel Sauerstoffgas entwickelt, dass noch viele Blasen, ohne von der Kalilauge aufgenommen zu werden, durch den Kaliapparat gingen, so ist es unnöthig, die Spitze der Verbrennungsröhre abzubrechen und Luft durchzusaugen. Ist dies aber nicht der Fall gewesen, so ist ein Theil der Kohlensäure noch in der Chlorcalciumröhre und dem Verbrennungsrohr, und man bricht daher die Spitze des letzteren ab und saugt wie gewöhnlich Luft durch den Apparat. Da in dem ersten Falle das Chlorcalciumrohr und der Kaliapparat mit Sauerstoff gefüllt sind, so muss man diesen durch Luft, welche man durchsaugt, verdrängen. In allen Fällen, in welchen man Sauerstoffgas anwendet, ist es rathsam, mit dem Kaliapparat eine kleine 2 Zoll lange, mit Kalihydrat gefüllte Röhre zu verbinden, welche das von der durchstreichenden Luft aus der Kalilauge aufgenommene Wasser bindet und zurückhält. Dieses Röhrchen wird am einen Ende in eine kurze Spitze ausgezogen und am anderen mittelst eines Korks und Siegellacks an den Kaliapparat befestigt, so dass es stets mit demselben gewogen wird. Es ist nur selten nöthig, das Kalihydrat dieses Röhrchens zu erneuern.

b) Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas nach dem von Erdmann und Marchand [1]) abgeänderten Verfahren von Hess [2]).

Dieses Verfahren unterscheidet sich von dem vorhergehenden hauptsächlich durch die Anwendung von Sauerstoffgas, das man vorher im Gasometer gesammelt hat, und durch Anwendung der Spiritusflamme statt des Kohlenfeuers zum Erhitzen der Verbrennungsröhre.

Nachstehende Fig. 65 (a. f. S.) stellt den von Hess angewandten Apparat dar. Die Verbrennungsröhre *c c* liegt in einer schmalen Rinne von Eisenblech auf einer Schicht gebrannter Magnesia; vorn ist mittelst eines Korkes die Chlorcalciumröhre *h*, an diese der Kaliapparat *i* und

---

[1]) Ausführliche Beschreibung im Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVII, S. 129.
[2]) Beschreibung des Lampenapparates von Hess. Pogg. Annal. Bd. XLVI, S. 179.

endlich eine mit Kalihydrat gefüllte Röhre *k* befestigt. An dem hinteren Ende des Verbrennungsrohrs tritt der im Gasometer *B* befind-

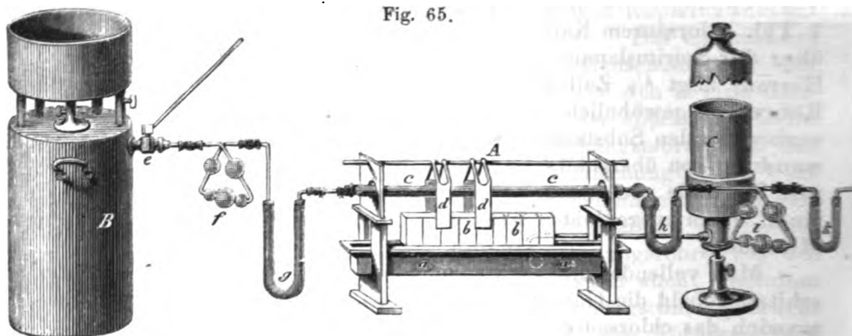


Fig. 65.

liche Sauerstoff, nachdem er einen mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Kugelapparat und eine mit Stücken von Kalihydrat gefüllte U-förmige Röhre passirt hat, worin er von Wasserdampf und Kohlensäure vollständig befreit wurde, durch eine engere Röhre ein, welche mittelst eines Korkes an der Verbrennungsröhre befestigt ist. Der mit einem langen Hebel versehene Hahn *e* erlaubt, das Zuströmen von Sauerstoffgas nach Belieben zu reguliren. Die Verbrennungsröhre wird mittelst des Lampenapparates *A* erhitzt. Der an beiden Enden auf einem Gestell ruhende trogförmige Behälter *aa* ist bis zur Hälfte mit Weingeist gefüllt, welcher in dem Maasse, als er verbrennt, aus einem danebenstehenden Gefäss *C* durch eine unter dem Niveau des in der Rinne befindlichen Alkohols mündende Röhre zufliesst. In der Rinne des Troges stehen mehrere Dochthalter *bb* aus Blech, welche platte, breite Dochte enthalten. Sie besitzen nahezu die Breite der Rinne. Ueber ihnen hängen auf einem Querstab eben so viele Schirme *dd*, welche die Hitze zusammenhalten und zugleich als Schornsteine dienen.

Bei der Füllung und Vorbereitung des Verbrennungsrohrs bringen Erdmann und Marchand an das vordere Ende desselben einen dichten Pfropf von feinen Kupferspähnen, füllen hierauf die Röhre zu $^2/_3$ mit Kupferoxyd an, und verbinden dieselbe mit der Kaliröhre *g*. Sie leiten nun aus einem anderen Gasometer einen Strom atmosphärischer Luft durch die Verbrennungsröhre, welche zuvor in dem Kugelapparat *f* und der Kaliröhre *g* von Wasser und Kohlensäure befreit wird, und erhitzen die Röhre zum Glühen. Nachdem der grösste Theil der Feuchtigkeit hierdurch entfernt ist, bringen sie vorn mittelst eines Korks ein Chlorcalciumrohr an und glühen die Röhre in dem trockenen Luftstrom völlig aus, worauf die Lampen allmälig ausgelöscht werden und die Röhre in dem langsamen Luftstrome erkaltet.

Man schreitet hierauf zur Mischung der zu verbrennenden Substanz mit dem Kupferoxyd in der Röhre. Aus einem etwas langen, an einem Ende zugeschmolzenen Röhrchen giesst man die zur Verbrennung anzuwendende Menge in die Verbrennungsröhre und mischt dieselbe mittelst eines vorn korkzieherförmig gewundenen Eisen- oder Messingdrahts mit dem Oxyde, was indessen nur gröblich zu geschehen braucht. Nachdem der Draht herausgezogen ist, füllt man den

hinteren Theil der Verbrennungsröhre mit Kupferoxyd an, welches zuvor im Tiegel ausgeglüht und in einer verschlossenen Röhre erkalten gelassen wurde. Die Röhre wird zur Herstellung eines Canals aufgeklopft, wobei man darauf zu sehen hat, dass der hinterste Theil der Füllung 4 bis 5 Zoll von dem hinteren Ende der Röhre entfernt ist, weil dieses stets kalt bleiben muss.

Die Ausführung der Verbrennung erfordert einige Aufmerksamkeit. Nachdem die gewogene Chlorcalciumröhre und der Kaliapparat nebst Kaliröhre auf die gewöhnliche Weise mit dem Verbrennungsrohre verbunden wurden, erhitzt man durch Einsetzen der Dochte den vorderen Theil der Röhre zum Glühen, und stellt ebenso einen brennenden Docht an das hintere Ende des Verbrennungsrohrs, um das daselbst befindliche Oxyd zum Glühen zu erhitzen. Durch allmäliges Verschieben des einen Dochtes und Einsetzen von neuen rückt man mit dem Erhitzen von vorn gegen die Mischung der organischen Substanz mit Kupferoxyd vor und lässt zugleich einen schwachen, allmälig stärker werdenden Strom von Sauerstoffgas durch die Röhre gehen, so dass Wasserdampf und Kohlensäure nicht rückwärts in die Trockenröhren gehen können. Der Strom darf indessen nie so stark sein, dass Sauerstoffgas durch den Kaliapparat durchginge. Wenn die Röhre ihrer ganzen Länge nach glüht und keine Gasentwickelung mehr stattfindet, verstärkt man den Sauerstoffstrom, bis solcher durch den Kaliapparat unabsorbirt zu gehen anfängt. Man schliesst nun den Hahn, löscht die Lampen aus, ersetzt das Gasometer mit Sauerstoff durch ein anderes, welches atmosphärische Luft enthält, und leitet einen langsamen Strom von atmosphärischer Luft durch den Apparat, bis dieser kalt geworden ist. Die Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhre giebt die Menge des gebildeten Wassers, und die Summe der Zunahmen des Kaliapparats und der Kaliröhre die Menge der gebildeten Kohlensäure an.

Die Verbrennungsröhre ist nach Beendigung der ersten Verbrennung ohne Weiteres für eine zweite vorbereitet.

Man sieht leicht ein, dass man bei dieser Verbrennung im Sauerstoffgas statt des Lampenapparates (worin bei einer Operation etwa 1 Liter Weingeist verbraucht wird) ebenso gut Gaslampen oder einen gewöhnlichen Verbrennungsofen und Kohlenfeuer anwenden kann.

Von dem im Vorhergehenden beschriebenen Verfahren weicht die von Wöhler angewandte Methode der Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas etwas ab. Die Verbrennungsröhre wird an ihrem hinteren Ende in eine starke Spitze nach ihrer Längenrichtung ausgezogen, und eine mehrere Zoll lange Schicht stark ausgeglühtes Kupferoxyd eingefüllt, welches in einer zugekorkten Röhre erkaltet ist. Man scheidet dieses durch einen ausgeglühten Asbestpfropf von dem übrigen Theil der Röhre ab, führt hierauf die abgewogene organische Substanz auf einem Platinschiffchen ein und schliesst dieses wieder durch einen Asbestpfropf ab, so dass das Schiffchen nirgends mit Kupferoxyd in Berührung ist. Endlich füllt man den leeren Theil der Röhre mit stark geglühtem und erkaltetem Kupferoxyd an, und verbindet die Chlorcalciumröhre und den Kaliapparat nebst Kaliröhre damit. Das hintere Ende der Röhre wird durch ein Kautschukrohr mit einem Sauerstoff-Gasometer in der Fig. 65 dargestellten Weise in Verbindung gebracht, so dass das Gas zuvor durch concentrirte

Schwefelsäure und Kalihydrat von Feuchtigkeit und Kohlensäure befreit wird. Die Verbrennung wird in einem Verbrennungsofen mit Kohlenfeuer auf die gewöhnliche Weise ausgeführt. Nachdem der vordere Theil der Röhre glühend gemacht ist, erhitzt man die Stelle, an welcher sich das Platinschiffchen befindet, unter langsamem Zuleiten von Sauerstoffgas. Nach beendigter Verbrennung wird der Sauerstoffstrom verstärkt und zuletzt getrocknete und von Kohlensäure befreite Luft zur Verdrängung des Sauerstoffs durch den Apparat geleitet.

Enthält die verbrannte organische Substanz unorganische, nicht flüchtige Stoffe, so bleiben diese oxydirt in dem Platinschiffchen zurück und man kann mit der Verbrennung zugleich die Bestimmung derselben verbinden.

Statt die Verbrennungsröhre hinten in eine Spitze auszuziehen, kann man sie auch hinten gerade abschneiden und durch ein Gasleitungsrohr mit dem Sauerstoff- und Luft-Gasometer in Verbindung setzen. Der hintere Theil der Röhre wird in einer Länge von 6 bis 8 Zoll von Kupferoxyd frei gehalten und dieses durch einen Asbestpfropfen am dem Zurückfallen gehindert. Nachdem die Röhre in dem Verbrennungsofen zum Glühen erhitzt ist, leitet man einen Strom von Luft durch dieselbe, welche alle Feuchtigkeit austreibt, lässt hierauf erkalten und schiebt die zu verbrennende organische Substanz auf einem Platin- oder Porcellanschiffchen von hinten in die Röhre bis an den Asbestpfropfen. Man bringt hierauf die Chlorcalciumröhre, Kaliapparat und Kaliröhre an das andere Ende der Verbrennungsröhre und verfährt übrigens in gleicher Weise, wie bei der Methode von Erdmann und Marchand beschrieben wurde. Nach diesem Verfahren haben Piria, Hofmann und Strecker in der neueren Zeit viele Analysen mit genauen Resultaten ausgeführt.

Verbrennung flüssiger flüchtiger Körper.

Der Gang der Analyse dieser Art von Körpern ist am leichtesten und einfachsten, die Resultate sind am genauesten, und Anfänger thun wohl, sich mit der Verbrennung derselben zuerst zu beschäftigen.

Die Flüssigkeiten werden in Glaskugeln eingeschlossen gewogen; man verschafft sie sich auf folgende Weise: Eine etwa 12 Zoll lange, 3 Linien weite Barometerröhre *a* wird vor der Lampe in eine lange Spitze *c* ausgezogen (Fig. 66). Man benutzt diese Spitze als Handhabe, um ein kleines Stück von der Röhre *a* mit einer langen, engen Zwischenröhre abzuziehen. Man schmilzt alsdann die Spitze *c* bei *d* ab, erweicht den abgezogenen Theil der Glasröhre *A* und giebt ihm durch Einblasen von Luft bei *B* die Form einer kleinen Kugel (s. Fig. 67). Man schneidet die Röhre bei *β* durch, und fährt auf diese Weise fort, sich eine beliebige Anzahl von Glaskugeln zu verfertigen. Die Feuchtigkeit des Mundes gelangt, der Länge der Glasröhre *a* halber, nie bis in die Glaskugeln.

Es versteht sich von selbst, dass das Aufblasen des Stückes *A* recht gut unterlassen werden kann, wenn es weit genug ist. Der Hals der Glaskügelchen ist 1 bis $1^1/_2$ Zoll lang; der scharfe Rand der abgeschnittenen Spitze muss in einer Spiritusflamme glatt geschmolzen

werden; man ist sonst leicht in Gefahr, bei ihrer Füllung mit der Flüssigkeit kleine Splitterchen davon abzustossen.

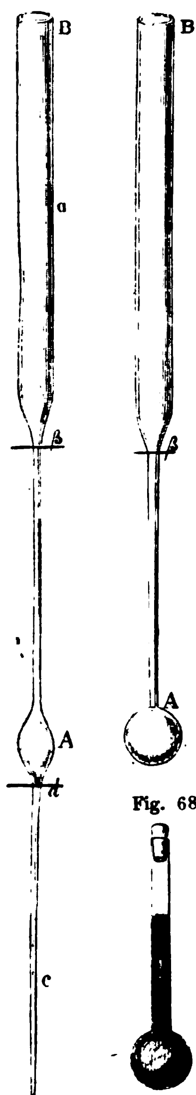


Fig. 66. Fig. 67. Fig. 68.

Beim Einfüllen der Flüssigkeit erwärmt man die Kügelchen und taucht die offene Spitze in die Flüssigkeit hinein; nachdem beim Erkalten eine gewisse Quantität Flüssigkeit in den Bauch eingetreten ist, erwärmt man die Kugel aufs Neue, der sich bildende Dampf treibt den grössten Theil der Luft heraus, und nach dem Erkalten füllt sie sich bis zu $^3/_4$ damit an. Die Spitze wird nun zugeschmolzen.

Indem man das Gewicht der leeren Glaskügelchen von dem der gefüllten abzieht, erhält man das Gewicht der Flüssigkeit.

Ehe man sich mit dem Abwägen der Flüssigkeit beschäftigt, hat man das Kupferoxyd stark rothglühend gemacht und das noch rothglühende Oxyd aus dem Tiegel heraus in die Glasröhre mit Kugel Fig. 68 gefüllt; sie wird nach dem Füllen mit einem trockenen Kork verschlossen, und man lässt es völlig kalt werden. Es ist nicht so bequem, den Tiegel unter einer Glocke mit concentrirter Schwefelsäure erkalten zu lassen.

Die Röhre Fig. 68 ist so weit, dass die Verbrennungsröhre mit Leichtigkeit hineingesteckt werden kann. Man lässt zuerst, wie Fig. 69 zeigt, etwa 1 bis $1^1/_2$ Zoll von dem völlig trockenen Kupferoxyd hineinfallen, und beschäftigt sich nun damit, die Glaskügelchen auf dieselbe Weise mit Kupferoxyd zu schichten, in der Art also, dass das Kupferoxyd aus der Luft keine Feuchtigkeit anziehen kann. Die Glaskügelchen erhalten einen scharfen Feilstrich in der Mitte, Fig. 70 (a. f. S.) bei *α*; man fasst sie bei der Spitze, steckt sie in die Oeffnung der Verbrennungsröhre hinein, bricht die Spitze ab und lässt Kügelchen und Spitze in die Röhre hinabgleiten.

Mit zwei Kugeln, welche 400 bis 500 Milligramme Flüssigkeit fassen, reicht man vollkommen aus; beide Kugeln sind durch eine Schicht Kupferoxyd von 2 bis 3 Zoll Länge von einander getrennt. Wenn die Verbrennungsröhre 18 Zoll lang ist, so kommt auf die letzte Kugel eine Schicht Kupferoxyd von 11 bis 12 Zoll Länge. Fig. 71 (a. f. S.) zeigt die Kügelchen, mit Kupferoxyd geschichtet.

Fig. 69.

Flüssigkeiten, welche einen hohen Siedepunkt haben und die sehr reich an Kohlenstoff sind, vertheilt man in 3 Kügelchen, ohne übri-

gens im Ganzen mehr als 500 bis 600 Milligrm. an Gewicht zu nehmen; sie sind von einander durch eine Schicht Oxyd getrennt.

Fig. 70.



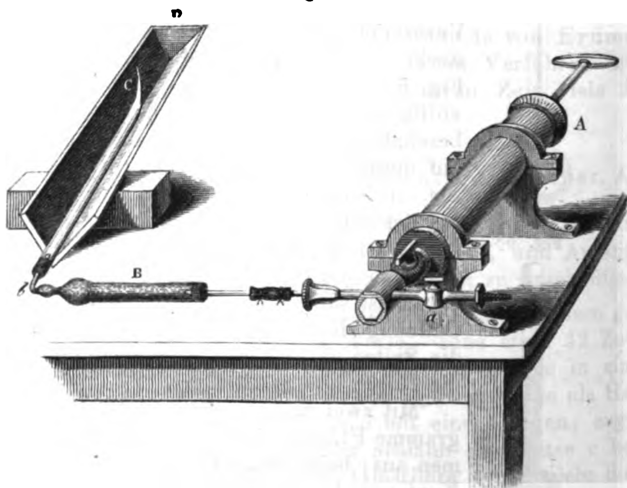
Fig. 71.



Diese Vorsicht muss man bei ätherischen Oelen nicht unterlassen, weil das Kupferoxyd, womit die Kügelchen unmittelbar umgeben sind, selten hinreicht, um den Dampf derselben völlig zu verbrennen; indem es nämlich ganz reducirt wird, setzt sich auf das Metall zuweilen eine dünne Schicht Kohle ab. Obgleich nun diese Kohle beim Durchstreichen der Luft nach der Verbrennung in Kohlensäure verwandelt wird, so thut man doch besser, sich nicht auf diese Rectification zu verlassen.

Bei wenig flüchtigen Flüssigkeiten kann man die Kügelchen vor der Verbrennung entleeren. Die gefüllte Verbrennungsröhre verbindet man zu diesem Zweck mit der Luftpumpe, Fig. 72; indem man die Luft durch einen einfachen Zug verdünnt, dehnt sich das Luftbläschen aus, was in jedem Kügelchen enthalten ist, und treibt das Oel heraus, was von dem umgebenden Kupferoxyd eingesaugt wird.

Fig. 72.



Bei sehr flüchtigen Flüssigkeiten stellt man über den Ort, wo das erste Kügelchen liegt, einen zweiten Schirm, um diesen Theil vor der Erwärmung zu schützen, während man den vorderen Theil der reinen Kupferoxydschicht zum Glühen bringt; es ist immer gut, diesen Theil nicht auf einmal, sondern nach und nach mit glühenden Kohlen zu umgeben, indem man bei *a* anfängt.

Unter die Spitze der Verbrennungsröhre müssen gleich von Anfang an einige glühende Kohlen gelegt werden, damit die Flüssigkeit nicht in die Spitze destillirt, aus welcher sie nur durch starkes Feuern

wieder herausgebracht werden kann; sie kocht in diesem Falle stossweise und in kleinen Explosionen, wodurch leicht unverbrannte Substanz mit den Gasen in Gestalt eines sichtbaren weissen Nebels übergeführt wird.

Nachdem der vordere Theil der Röhre, wo das reine Kupferoxyd liegt, glüht, nimmt man den Schirm hinweg und nähert der Stelle, wo das erste Glaskügelchen liegt, von Zeit zu Zeit eine glühende Kohle; man verfährt im Uebrigen, wie bei der Verbrennung im Allgemeinen beschrieben wurde.

Mitscherlich bringt die Glaskügelchen mit der zu verbrennenden Flüssigkeit zugeschmolzen in die Verbrennungsröhre, im Verlauf der Verbrennung erwärmt er den Ort, wo sie liegen, bis dass sie platzen. Es ist hierbei unumgänglich nothwendig, dass das Springen in Folge der Ausdehnung der Flüssigkeit und nicht in Folge der Spannung des Dampfes geschehe, weil in letzterem Falle eine plötzliche Dampfbildung, welche bis zur Zertrümmerung der Verbrennungsröhre steigen kann, unvermeidlich ist. Man muss daher die Glaskügelchen, wenn man sie zugeschmolzen in die Verbrennungsröhre bringen will, in eine sehr feine und lange Spitze ausziehen, sie hierauf fast ganz anfüllen und endlich mit einer spitzen Löthrohrflamme zuschmelzen.

Bei der Verbrennung von Flüssigkeiten im Sauerstoffstrom, nach dem Verfahren von Erdmann und Marchand, muss man stets zugeschmolzene Glaskügelchen anwenden. Bei leicht flüchtigen Substanzen, wie z. B. Aether, ist es übrigens kaum möglich, Explosionen zu vermeiden, so dass für derartige Körper diese Methode nur bei grosser Aufmerksamkeit angewendet werden kann.

Wenn es daher (bei sehr kohlenstoffreichen Körpern) nothwendig erscheint, die Verbrennung im Sauerstoffgase zu vollenden, so bringt man auf die S. 855 beschriebene Weise an das Ende der Röhre chlorsaures oder überchlorsaures Kali, beendigt die Verbrennung wie gewöhnlich und entwickelt zuletzt durch Erhitzen des chlorsauren oder überchlorsauren Kalis das Sauerstoffgas im Innern der Röhre.

Fig. 73.



Fig. 74.



Fette Oele werden in der kleinen Glasröhre, Fig. 73, abgewogen; diese Röhre wird bei dem Abwiegen in den Fuss, Fig. 74, gestellt; er ist von weissem Blech.

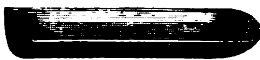
Nachdem man auf den Boden der Verbrennungsröhre 2 Zoll hoch Kupferoxyd gebracht hat, lässt man das Röhrchen mit dem Oel, die Oeffnung nach oben, hineingleiten. Durch Neigen der Verbrennungsröhre lässt man das Oel ausfliessen, man sucht es bis zu der Hälfte der Verbrennungsröhre auf ihre Wände zu vertheilen und füllt sie hiernach, wie S. 859 beschrieben, mit reinem Oxyd an.

Bei weichen schmelzbaren Materien kann man ganz auf dieselbe Weise zu Werke gehen.

Schmelzbare, aber in einem Mörser nicht mischbare Materien, wie Wachs etc., bringt man in ganzen abgewogenen Stücken in die reine Verbrennungsröhre, erhitzt sie, nachdem man die Röhre mit einem Kork fest verschlossen hat, darin gelinde bis zum Schmelzen, und vertheilt sie bis zu $^3/_4$ der ganzen Länge der Wände der Röhre, von dem

verschlossenen Ende an gerechnet; nach dem Erkalten wird sie mit Kupferoxyd angefüllt.

Fig. 75.



Man kann diese Art von Körpern auch in einem Platin- oder Porcellanschiffchen wägen (Fig. 75), welche jetzt im Handel vorkommen. Bei dieser Art von Körpern muss man die Verbrennungsröhre etwas weiter und länger wählen, als bei gewöhnlichen Verbrennungen.

Abänderungen der organischen Analyse in besonderen Fällen.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung aller organischen Substanzen, welche nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, lässt sich stets auf die beschriebene Weise ausführen. Häufig enthalten aber organische Stoffe noch andere Elemente, welche entweder einen wesentlichen Bestandtheil der organischen Substanz ausmachen, wie z. B. der Stickstoff und Schwefel in vielen Thierstoffen, oder welche nur damit zu einer leicht trennbaren Verbindung vereinigt sind, wie z. B. die Salze der organischen Säuren mit Metalloxyden. Um in solchen Körpern den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt zu bestimmen, verfährt man im Allgemeinen in der beschriebenen Weise, nur bringt man einige von der Natur des ausserdem vorhandenen Elements abhängige Veränderungen an, welche im Folgenden ausführlich beschrieben sind.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung stickstoffhaltiger organischer Körper.

Bei der Verbrennung der meisten stickstoffhaltigen Körper mit Kupferoxyd entwickelt sich der Stickstoff als Gas in unverbundenem Zustande, gemengt mit der gebildeten Kohlensäure und dem Wasser; bei den Verbrennungen anderer, namentlich solcher, welche Salpetersäure oder überhaupt viel Sauerstoff enthalten, bildet sich Stickstoffoxydgas. Das Stickstoffoxydgas wird von der Kalilauge zum Theil aufgenommen und veranlasst dadurch einen Fehler in der Kohlenstoffbestimmung. Wenn man nach beendigter Verbrennung Luft durch den Apparat saugt, so bemerkt man in diesem Falle deutlich durch den Geruch die Gegenwart von Stickoxyd.

Man thut daher gut, vor der Verbrennung sich über die An- oder Abwesenheit von Stickstoff in der zu untersuchenden Substanz Aufschluss zu verschaffen, was auf verschiedene Weise geschehen kann.

Die meisten stickstoffhaltigen Substanzen entwickeln, wenn man sie mit Kalihydrat oder Natron-Kalk erhitzt, Ammoniak, welches leicht durch den Geruch oder die bekannten Reagentien erkannt wird. Schmilzt man daher eine kleine Probe der Substanz mit ihrem 4- bis 10fachen Gewicht Kalihydrat in einer Proberöhre und bemerkt dabei einen deutlichen Geruch nach Ammoniak, so ist die Substanz stickstoffhaltig. Geringe Mengen von Stickstoff (2 bis 3 Proc.) lassen sich auf diese Weise in einer organischen Substanz nicht mehr mit Sicherheit nachweisen; solche sind aber auch auf die Bestimmung des Kohlenstoffs ohne Einfluss.

Die geringste Menge von Stickstoff in einer organischen Substanz lässt sich, nach Lassaigne, auf die Weise entdecken, dass man eine

Probe davon mit einem Stückchen Kalium in einer Proberöhre zusammenschmilzt, nach dem Erkalten Wasser zusetzt und die Lösung mit etwas oxydirtem Eisenvitriol zum Kochen erhitzt. Uebersättigt man hierauf mit verdünnter Salzsäure, so zeigt ein blauer Niederschlag (Berlinerblau) einen Gehalt von Stickstoff an. Bei sehr geringen Stickstoffmengen erscheint nur eine blaugrüne Färbung der Lösung.

Bei denjenigen organischen Körpern, welche Salpetersäure oder andere Oxyde des Stickstoffs enthalten, lässt sich durch Erhitzen mit Kalihydrat der Stickstoffgehalt nicht mit Sicherheit nachweisen. Diese Substanzen geben meistens, wenn man sie für sich erhitzt, rothe Dämpfe aus; mengt man solche Körper mit ein wenig Kali, so tritt beim Erhitzen über der Spirituslampe Verpuffung ein.

Hat man auf eine oder die andere Weise einen Stickstoffgehalt in der zu prüfenden Substanz gefunden, so muss man bei der Verbrennung den durch die Bildung von Stickoxydgas entstehenden Fehler zu vermeiden suchen, indem man sowohl die Menge des sich bildenden Stickoxydgases möglichst verkleinert, als auch das entstandene zersetzt. Vielfache Beobachtungen haben gezeigt, dass um so weniger Stickoxydgas entsteht, je langsamer die Verbrennung vor sich geht. Bei Verbrennungen mit chromsaurem Bleioxyd oder im Sauerstoffstrom wird ferner weit mehr Stickoxydgas gebildet, als bei der Verbrennung mit Kupferoxyd. Man vermeidet daher bei stickstoffhaltigen Körpern die Anwendung von chromsaurem Bleioxyd und von Sauerstoffgas, und verbrennt möglichst langsam mit Kupferoxyd.

Das Stickoxydgas wird von glühendem Kupfer in der Art zersetzt, dass sich Kupferoxyd und Stickgas bilden; das bei der Verbrennung entstehende Stickoxydgas wird daher durch Ueberleiten über glühendes Kupfer zerstört. Zu diesem Zwecke wählt man bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Körper längere Verbrennungsröhren, füllt sie wie gewöhnlich mit der zu analysirenden Substanz und mit Kupferoxyd, bis auf 5 Zoll von dem vorderen Ende an, und bringt hierauf eine Lage Kupferdrehspähne oder ein dünnes, mehrfach zusammengerolltes Kupferblech in die Röhre.

Bei der Verbrennung wird zuerst das vorn befindliche metallische Kupfer zum Glühen erhitzt und hierauf wie gewöhnlich weiter mit dem Erhitzen der Röhre fortgeschritten. Während der ganzen Verbrennung muss das metallische Kupfer stark glühen, weil nur in diesem Fall das Stickoxyd von dem Kupfer zersetzt wird.

Bildet sich viel Stickoxydgas, wie z. B. bei Verbrennungen mit chromsaurem Bleioxyd, so ist es, selbst bei einer langen Schicht von Kupferdrehspähnen, kaum möglich, sämmtliches Stickoxyd zu zersetzen.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung schwefelhaltiger organischer Körper.

Organische Körper, welche Schwefel enthalten, wie xanthogensaure Salze, Taurin etc., geben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd schweflige Säure, welche von der Kalilauge aufgenommen wird und das Gewicht derselben vermehrt.

Die Gegenwart von Schwefel in einem organischen Körper lässt sich stets mit Sicherheit ermitteln, wenn man denselben mit Kalihydrat unter Zusatz von etwas Salpeter schmilzt. In allen Fällen entsteht hierbei, wenn Schwefel vorhanden ist, schwefelsaures Kali, welches,

nach dem Uebersättigen mit Salzsäure, mit Chlorbarium einen Niederschlag giebt.

Der durch die Bildung von schwefliger Säure entstehende Fehler lässt sich leicht vermeiden, wenn man zwischen der Chlorcalciumröhre und dem Kaliapparat eine mit Bleisuperoxyd gefüllte Röhre anbringt. Das Bleisuperoxyd hält die schweflige Säure zurück und bildet mit ihr schwefelsaures Bleioxyd.

Eine concentrirte Auflösung von Chlorcalcium in Wasser, sowie sie sich in der Chlorcalciumröhre bildet, absorbirt diese Säure nicht, namentlich nicht, wenn man die Röhre so lange liegen lässt, bis alle Flüssigkeit darin fest geworden, d. h. bis das wasserhaltige Chlorcalcium krystallisirt ist.

Man darf die Röhre mit Bleisuperoxyd nicht zwischen der Verbrennungsröhre und der Chlorcalciumröhre anbringen.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd entsteht in der Regel keine schweflige Säure; nur bei sehr schwefelreichen Körpern bedarf man bei dieser Verbrennungsart ein Bleisuperoxydrohr.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung chlorhaltiger organischer Substanzen.

Bei der Verbrennung chlorhaltiger Substanzen mit Kupferoxyd wird die Wasserstoffbestimmung oft ungenau, weil das sich bildende Kupferchlorür flüchtig ist und in der Chlorcalciumröhre sich absetzt.

Die organischen Substanzen können Chlor entweder in der Form von Salzsäure, einer Sauerstoffverbindung oder als einen wesentlichen Bestandtheil der organischen Materie enthalten, in welch letzterem Falle das Chlor sich erst nach Zerstörung des organischen Stoffes durch Reagentien nachweisen lässt. Um daher ganz allgemein über die Gegenwart von Chlor in einem organischen Stoffe Aufschluss zu erhalten, schmilzt man ihn mit reinem Kalihydrat zusammen und kann hierauf in dem Kali durch Silberlösung leicht einen Gehalt von Chlor entdecken.

Um den erwähnten Fehler in der Wasserstoffbestimmung zu vermeiden, bedient man sich bei den Verbrennungen chlorhaltiger Körper des chromsauren Bleioxyds. Es bildet sich hierbei Chlorblei, welches in der Rothglühhitze nicht im Geringsten flüchtig ist.

Bei der Verbrennung chlorhaltiger Substanzen im Sauerstoffgas tritt noch eine andere Fehlerquelle ein. Das in der Verbrennungsröhre noch befindliche Kupferchlorür wird durch das Sauerstoffgas in Kupferoxyd und freies Chlor zerlegt, welches letztere sowohl das Gewicht der Chlorcalciumröhre als das des Kaliapparats vermehrt. Städeler[1]) hat zur Vermeidung dieses Fehlers vorgeschlagen, an das vordere Ende der Verbrennungsröhre metallisches Kupfer, wie bei den Verbrennungen stickstoffhaltiger Körper, zu bringen, und diese während der Verbrennung im Glühen zu erhalten. Das frei werdende Chlor verbindet sich dann mit dem Kupfer, und man muss nur den Sauerstoffstrom unterbrechen, sobald das vorgelegte Kupfer oxydirt zu werden anfängt.

In der nämlichen Weise analysirt man Jod- und Brom-Verbindungen.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 335.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung aschehaltiger organischer Körper.

Wenn ein organischer Körper beim Verbrennen an der Luft einen Rückstand hinterlässt, welcher beim Uebergiessen mit Säuren Kohlensäure entwickelt, so wird die Analyse desselben durch Verbrennung mit Kupferoxyd ungenaue Resultate ergeben, weil nicht sämmtliche Kohlensäure in den Kaliapparat gelangt. Es findet dies besonders bei den Verbindungen organischer Säuren mit den Alkalien oder Erdalkalien statt. Es hat sich nun gezeigt, dass hierbei auch kein neutrales kohlensaures Salz im Rückstande bleibt, sondern dass die Menge der von der Basis zurückgehaltenen Kohlensäure von Zufälligkeiten abhängig ist. Um in solchen Fällen sämmtliche Kohlensäure durch Verbrennung mit Kupferoxyd zu erhalten, setzt man bei der Mischung mit Kupferoxyd der organischen Substanz geglühtes phosphorsaures Kupferoxyd, Borsäure oder auch Antimonoxyd zu und verfährt hierauf wie gewöhnlich.

Besser noch verbrennt man die Salze der organischen Säuren, welche Alkalien oder Erdalkalien enthalten, mit chromsaurem Bleioxyd. Die Chromsäure treibt dabei die Kohlensäure aus dem entstandenen kohlensauren Alkali aus und man erhält sämmtlichen Kohlenstoff der organischen Substanz in der Form von Kohlensäure im Kaliapparat.

Verbrennt man solche Salze im Platinschiffchen mittelst Sauerstoffgas, so kann man den Rückstand wägen, und die darin enthaltene Kohlensäure direct bestimmen, welche zu der im Kaliapparat aufgesammelten hinzu addirt werden muss.

Fehler in der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

Durch die im Vorhergehenden beschriebenen Methoden lässt sich der Gehalt an Kohlenstoff bis auf 0,2 Proc. genau bestimmen. Gewöhnlich findet man etwas weniger Kohlenstoff, als die Substanz enthält, zuweilen jedoch, besonders bei stickstoffhaltigen Körpern, findet man durch die Analyse einen Ueberschuss an Kohlenstoff.

Der Gehalt an Wasserstoff lässt sich in der Regel noch genauer bestimmen, und die Abweichungen von der theoretischen Menge betragen bei reinen Substanzen selten mehr als 0,1 Proc. Besonders genau wird dieser Bestandtheil durch die Analyse gefunden, wenn das Mischen im Porcellanmörser unterbleibt, und entweder in der Röhre gemischt, oder im Platinschiffchen die Verbrennung vorgenommen wird. In ersterem Falle erhält man fast immer einen kleinen Ueberschuss an Wasserstoff, in letzteren Fällen aber auch häufig weniger Wasserstoff, als in der Substanz enthalten war.

Bestimmung des Sauerstoffs.

Der Sauerstoffgehalt organischer Stoffe wird gewöhnlich nicht direct bestimmt, und es ist zuweilen selbst schwierig, die Gegenwart von Sauerstoff mit Sicherheit nachzuweisen. Im Allgemeinen bestimmt man die Quantität der übrigen Elemente der organischen Verbindung, und berechnet den Gehalt davon auf 100 Gewichtstheile der organischen Substanz. Im Falle die Summe der direct bestimmten Bestand-

theile weniger als 100 beträgt, so nimmt man den Verlust (das Complement zu 100 Gewichtstheilen) als Sauerstoff an. Es ist daher klar, dass man sicher sein muss, alle Elemente der Verbindung richtig bestimmt zu haben, wenn man eines Gehaltes an Sauerstoff gewiss sein will; und der Fehler in der Bestimmung des Sauerstoffgehalts wird gewöhnlich um so grösser sein, je weniger genau die übrigen Elemente durch die Analyse gefunden wurden. Bei solchen Körpern, welche nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, giebt der Verlust den Sauerstoffgehalt sehr genau an, weil Kohlenstoff und Wasserstoff sich sehr annähernd richtig bestimmen lassen und obendrein die Verbrennung den Gehalt an Kohlenstoff gewöhnlich etwas zu klein, den Wasserstoff etwas zu gross angiebt, so dass beide Fehler sich nahezu aufheben. Eine directe Bestimmung des Sauerstoffs könnte daher nur in dem Falle für solche Körper von Interesse sein, wenn sie ebenso genaue Resultate wie die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs lieferte, und sie würde in diesem Falle als Controle für die Genauigkeit der Verbrennung dienen können. Für organische Körper, welche ausserdem noch Stickstoff, Schwefel, Chlor oder andere Elemente enthalten, wird die Bestimmung des Sauerstoffgehalts durch den Verlust um so ungenauer und unsicherer, je grösser die Anzahl der Elemente ist, da der Fehler in dem Sauerstoffgehalt hierbei gleich der Summe der Fehler in dem Gehalte aller übrigen Elemente werden kann.

Insofern die directe Bestimmung des Sauerstoffs eine gewisse Garantie für die Richtigkeit der übrigen Bestimmungen liefert, und namentlich auch Sicherheit geben kann, dass nicht etwa ein Bestandtheil übersehen würde, ist es immerhin zu erstreben, eine Methode dafür aufzufinden, und Baumhauer's [1]) vorläufige Mittheilungen über die Bestimmung des Sauerstoffs in stickstofffreien Verbindungen verdienen daher alle Beachtung.

Baumhauer verbrennt die zu analysirende Substanz in einer an beiden Enden offenen Röhre mit Kupferoxyd, und sammelt dabei das Wasser und die Kohlensäure wie gewöhnlich im Chlorcalciumrohr und Kaliapparat auf. Die zwei Enden des Apparates stehen mit genau eingetheilten Glasröhren in Verbindung, deren eine mit Sauerstoffgas gefüllt ist, in der Art dass nach der Verbrennung das Gas durch die glühende Röhre geleitet werden kann, wodurch das reducirte Kupfer in Oxyd verwandelt wird. Nach vollständiger Abkühlung wird der Gasgehalt in den beiden graduirten Röhren abgelesen, und derselbe mit dem Gehalt vor Anstellung des Versuchs verglichen, wobei man die nöthigen Reductionen für Aenderung des Barometer- und Thermometerstandes anzubringen hat. Die Differenz der Volume drückt die Menge von Sauerstoffgas aus, welche von dem reducirten Kupfer aufgenommen wurde. Da man gleichzeitig (oder durch besondere Versuche) die Menge der von der untersuchsten Substanz bei der Verbrennung gelieferten Kohlensäure und des Wassers kennt, so hat man von dem Sauerstoffgehalt dieser Kohlensäure- und Wassermenge nur die verschwundene Menge von Sauerstoff abzuziehen, um den Sauerstoffgehalt der untersuchten Substanz in der Differenz zu finden.

Baumhauer hat zwei Analysen (von Oxalsäure und oxalsaurem

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 228.

Bleioxyd) angegeben, in welchen der Sauerstoffgehalt nach dieser Methode sehr genau bestimmt wurde. Es ist aber einleuchtend, dass der ganze Gasgehalt des Apparates (in der Verbrennungsröhre, Kaliapparat, Chlorcalciumröhre u. s. w.) nicht bekannt sein kann, sondern nur die Differenz vor und nach dem Versuch, weshalb die Correctionen wegen Veränderungen der Temperatur und des Barometerstandes sich nicht, oder nur annähernd, anbringen lassen. Für einigermaassen genaue Analysen wird es hiernach Erforderniss sein, dass Temperatur und Druck zu Anfang und zu Ende des Versuchs sich nahezu gleich stellen.

Bestimmung des Stickstoffs.

Bei Analysen stickstoffhaltiger Körper wird der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, wie in dem Vorhergehenden beschrieben worden, ausgemittelt, und die Bestimmung des Stickstoffs ist alsdann der Gegenstand eines besonderen Versuches, in welchem auf die anderen Bestandtheile keine Rücksicht genommen wird.

Als Regel bei den Stickstoffbestimmungen hat man Folgendes zu beachten: Je inniger und sorgfältiger die Mischung mit Kupferoxyd gemacht ist, und je langsamer die Verbrennung vorgenommen wird, desto sicherer ist man vor einer Einmischung von Stickoxydgas. Um nur einen Maassstab zu geben, wie man zu verfahren hat, soll hier bemerkt werden, dass die Verbrennung einer stickstoffhaltigen Substanz doppelt so viel Zeit in Anspruch nimmt, als die Verbrennung einer stickstofffreien erfordert.

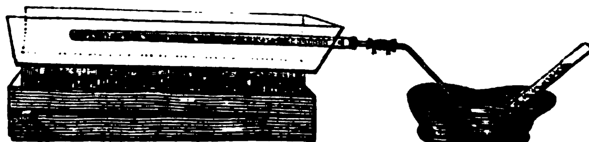
Die Verfahrungsweisen, welche man in der Stickstoffbestimmung zu befolgen hat, sind verschieden und mehr oder weniger einfach, je nach der Quantität des Stickstoffs, welcher in der Substanz enthalten ist.

Liebig's relative (qualitative) Methode.

Die Kenntniss des relativen Volumenverhältnisses des Stickstoffs und der Kohlensäure reicht in den meisten Fällen hin, um den Stickstoffgehalt darnach zu berechnen. Der Apparat, welcher dazu dient, ist höchst einfach, die ganze Operation dauert, mit allen Vorbereitungen, etwa zwei Stunden, und was man dadurch erfährt, bestimmt die Wahl eines anderen Verfahrens oder macht alle folgenden Operationen unnöthig.

Die Substanz wird gewogen oder nicht gewogen, dies ist gleichgültig; jedenfalls wird sie mit 40- bis 50mal mehr Kupferoxyd gemischt, als nöthig ist, um sie vollkommen zu verbrennen. Man bringt die Mischung in die Verbrennungsröhre Fig. 76, deren halbe Länge

Fig. 76.



sie einnimmt; von den beiden übrig bleibenden Vierteln der Röhrenlänge wird das eine mit Kupferoxyd, das andere mit Kupferdrehspähnen

bis an die Oeffnung angefüllt, sie wird mit einer Gasentwickelungsröhre verbunden, in den Ofen gelegt; diese Gasentwickelungsröhre kann man durch eine Kautschukröhre beweglich machen, ihre Oeffnung reicht in eine Quecksilberwanne, sie ist kaum mit Quecksilber bedeckt.

Man setzt zwischen der Mischung und dem reinen Kupferoxyd einen Schirm auf und bringt sodann das metallische Kupfer und das Kupferoxyd in lebhaftes Glühen; die Oeffnungen in dem Roste unter beiden sind offen, so dass diese Theile der Röhre der stärksten Hitze ausgesetzt sind; hat man zu den Verbrennungsröhren nicht böhmisches Glas genommen, so muss der vordere Theil der Röhre mit einem Kupferblech umgeben und dieses mit Kupferdraht festgebunden werden; wenn dies nicht geschieht, wird dieser Theil der weichen Röhre durch den Druck, den das Gas durch die Quecksilbersäule erleidet, aufgeblasen und die Röhre bekommt ein Loch.

Sobald Kupferoxyd und Kupferspähne rothglühend sind, setzt man einen zweiten Schirm in der Art auf, dass eine Länge von einem Zoll der Verbrennungsröhre, von dem verschlossenen Ende an gerechnet hervorragt; man umgiebt diesen Theil der Röhre mit glühenden Kohlen. Die Verbrennung der Substanz geht an diesem Theile also zuerst vor sich; die Gase, welche entwickelt werden, treiben die atmosphärische Luft aus dem Apparat heraus; nach der Hand ist der ganze Apparat lediglich mit den Producten der Verbrennung angefüllt. Man fährt nun mit der Verbrennung von vorn nach hinten fort, indem man wie gewöhnlich verfährt. Der erste Schirm wird um $^1/_2$ Zoll nach dem verschlossenen Ende zugerückt, dieser Theil mit glühenden Kohlen umgeben u. s. w. Das Gas, was sich von da an entwickelt, wird in graduirten Röhren aufgefangen. Diese Röhren haben einen halben Zoll im Durchmesser; sie müssen etwa 12 bis 15 Zoll lang und ihre Theilung muss übereinstimmend und genau sein; es ist hierbei gleichgültig, ob die Röhren in Theile von Cubikzollen oder in Cubikcentimeter getheilt sind, oder ob die Theilung ganz willkürlich ist.

Nachdem die erste Röhre mit Gas zu $^3/_4$ angefüllt ist, zieht man sie aus dem Quecksilber heraus und lässt dieses ausfliessen; indem sein Platz von atmosphärischer Luft eingenommen wird, die sich nach einigen Secunden mit dem aufgefangenen Gase mischt, erhält man ein vortreffliches Mittel, um die Reinheit des Gases zu beurtheilen. Enthält es nur $^1/_{1000}$ seines Volumens Stickstoffoxydgas, so entstehen die bekannten röthlichen oder rothen Nebel, welche, wenn nur wenig vorhanden ist, eine gelbe Färbung des Gases bewirken, wenn man durch die ganze Luftsäule der Länge nach hindurchsieht.

Zuweilen entsteht gleich im Anfang Stickstoffoxydgas und gegen die Mitte der Verbrennung hin keines mehr, weil die Oberfläche des Kupferoxyds reducirt und dieses die desoxydirende Wirkung der Kupferdrehspähne unterstützt. Man darf nicht vernachlässigen, die eben angegebene Prüfung des Gases zu Anfang, in der Mitte und gegen das Ende der Verbrennung hin zu wiederholen. Ist während der ganzen Dauer der Verbrennung die Bildung des Stickstoffoxyds bemerklich, so ist entweder die Mischung der Substanz mit Kupferoxyd nicht innig genug gemacht gewesen, oder die Verbrennung ist zu schnell vor sich gegangen, oder man muss die Länge der Lage von Kupferdrehspähnen vermehren.

Es ist nicht der Mühe werth, einen solchen Versuch zu Ende zu

führen; er lehrt nichts, begründet falsche Vorstellungen über die Zusammensetzung der Substanz, und lässt nur Zweifel über die Richtigkeit einer folgenden besseren Analyse.

Man hat im Ganzen 6 bis 8 Röhren mit Gas gefüllt, deren Gesammtvolumen etwa 300 bis 600 Cubikcentimeter beträgt. Man hat nun das relative Volumenverhältniss des Stickstoffs und der Kohlensäure zu bestimmen. Man bringt die Röhren, eine nach der anderen, in den Cylinder mit Quecksilber Fig. 77, welcher nach oben hin sich erweitert, stellt das Quecksilber in der Röhre mit dem äusseren ins Niveau und notirt sich das Volumen des Gases.

Fig. 77.

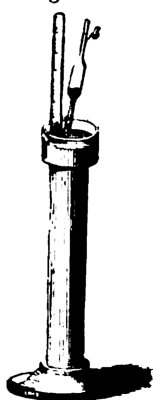


Fig. 78.



Vermittelst der Pipette Fig. 78, welche mit Kalilauge gefüllt und unten mit Quecksilber gesperrt ist, wird nun in die graduirte Röhre einige Linien hoch von der Lauge eingebracht; gewöhnlich geschieht dies, indem man mit dem geschlossenen Munde an der oberen Oeffnung einen schwachen Luftdruck hervorbringt, nicht stärker, als nöthig ist, um die Kalilauge hineinsteigen zu machen.

Wenn die gekrümmte Spitze der Pipette etwa $1^{1}/_{2}$ Zoll lang ist und über das Quecksilber in dem Inneren der Röhre hervorsteht, so hat man nur die graduirte Röhre etwas aus dem Quecksilber in die Höhe zu heben, um die Kalilauge von selbst durch den äusseren Luftdruck in die Röhre steigen zu machen.

Durch vorsichtige Bewegung der graduirten Röhre auf und nieder wird alle vorhandene Kohlensäure schnell absorbirt und es bleibt nichts als Stickgas zurück. Der untere Theil der graduirten Röhren wird hierbei leicht abgestossen und die Röhren zerbrochen; man vermeidet dies gänzlich, wenn der untere Rand der Oeffnung derselben fest an die Wand des Cylinders angedrückt wird.

Das Quecksilber wird inwendig und auswendig ins Niveau gebracht und das Volumen des Gases notirt.

Das Volumen des Gasgemenges betrage in den sechs Röhren 620, nach der Behandlung mit Kalilauge seien zurückgeblieben im Ganzen 124, es sind mithin verschwunden 496 Kohlensäure; das Volumen des Stickstoffs verhält sich mithin zu dem Volumen der Kohlensäure, wie $124 : 496 = 1 : 4$.

Man kann nun auf verschiedene Weise verfahren, um den Stickstoffgehalt der Materie nach dem ausgemittelten Volumenverhältnisse zu berechnen, vorausgesetzt, die Quantität der Kohlensäure, welche ein gewisses Gewicht der Materie liefert, sei bekannt. Entweder verwandelt man die erhaltene Kohlensäure in Volumen und dividirt dieses durch die erhaltene Verhältnisszahl; das Product drückt die entsprechende Menge Stickgas in Volumen aus. Z. B. 0,100 Grm. Caffeïn liefern bei der Verbrennung, dem Gewicht nach, 0,181 Grm. Kohlensäure. Das Gasgemenge, welches dieser Körper bei der Verbrennung liefert, enthält Stickstoff und Kohlensäure im Volumenverhältniss wie 1 : 4. 1000 CC. Kohlensäure wiegen nun 1,9870 Grm., 0,181 Grm. Kohlensäure entsprechen mithin 91,09 CC.; dividirt man nun diese Zahl durch 4, so erhält man 22,77 CC. Diese

22,77 CC. berechnet man als Stickstoff; man weiss, dass 1000 CC. 1,26 Grm. wiegen, danach enthalten 100 Thle. Caffeïn 28,86 Stickstoff und 49,48 Kohlenstoff.

Dieser weitläufigen Berechnung kann man sich überheben, wenn man sich erinnert, dass 1 Volumen Kohlensäure einem Aeq. Kohlenstoff und 1 Volumen Stickgas einem Aeq. Stickstoff entspricht. Da die Menge des Kohlenstoffs und das Volumenverhältniss der Verbrennungsproducte bekannt sind, berechnet man den Stickstoff aus den Atomgewichten.

Nach der Kohlenstoffbestimmung enthält das Caffeïn 49,48 Proc. Kohlenstoff; Stickstoffgas und Kohlensäure lieferte dieser Körper im Volumenverhältniss wie 1 : 4, er enthält mithin 1 Aeq. Stickstoff auf 4 Aeq. Kohlenstoff.

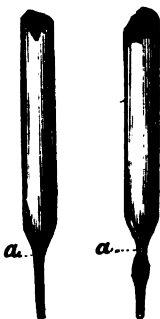
Auf 4 . 6 (= 4 Aeq.) Kohlenstoff sind 14 (1 Aeq.) Stickstoff und folglich auf 49,48 Proc. Kohlenstoff $x = \frac{14 . 49,48}{4 . 6} = 28,86$ Proc. Stickstoff vorhanden, wie die Proportion: $4 . 6 : 49,48 = 14 : x$ zeigt.

Die beschriebene qualitative Bestimmung gewährt eine vollkommene Sicherheit und ist scharf und genau für alle stickstoffhaltigen Körper, in denen der Stickstoff sich zum Kohlenstoff in keinem kleineren Verhältniss, als wie 1 : 8 Aeq. befindet.

Bunsen hat die Methode der indirecten Stickstoffbestimmung in einer Weise abgeändert, dass sie weit schärfere Resultate giebt, wogegen freilich der Vortheil der Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung zurücktreten musste. Die Verbrennung der stickstoffhaltigen Substanz wird hierbei in einem hermetisch geschlossenen Raume, in einer Atmosphäre von Wasserstoff, mit Kupferoxyd vorgenommen und das hierdurch erhaltene Gasgemenge von Kohlensäure und Stickstoff in einem sorgfältig graduirten Eudiometer analysirt.

Eine gereinigte, etwa $^5/_4$ Fuss lange, im Lichten $^3/_4$ Zoll dicke Röhre von starkem böhmischen Glas wird an einem Ende kegelförmig ausgezogen, wie Fig. 79 darstellt, und durch abermaliges Erhitzen bei *a* stark verengt. Man bringt hierauf ein inniges Gemenge von 5 Grm. Kupferoxyd und 3 bis 5 Centigrammen der zu analysirenden Verbindung nebst etwas Kupferdrehspähnen in die Röhre und zieht das vordere Ende der Röhre 6 bis 7 Zoll von dem bereits verengten Theile vor der Glasbläserlampe aus und verengt die ausgezogene Stelle wie die erste.

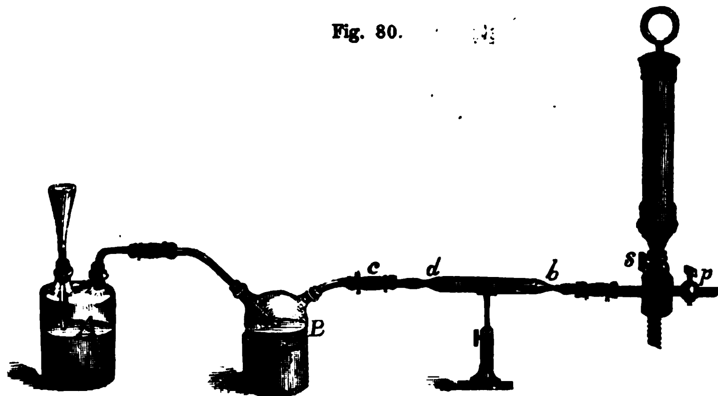
Fig. 79.



Die Röhre wird hierauf mit Wasserstoffgas gefüllt, indem ihr eines Ende mit einer Wasserstoffentwickelungsflasche *A*, Fig. 80, ihr anderes Ende mit einer Handluftpumpe in Verbindung gebracht wird. Das Wasserstoffgas wird in *B* durch Schwefelsäure getrocknet und tritt, nachdem es die Verbrennungsröhre passirt hat, durch den geöffneten Hahn *p* der Luftpumpe aus. Wenn man sicher sein kann, dass alle atmosphärische Luft aus den Apparaten verdrängt ist, schliesst man den Hahn *p*, öffnet die Entwickelungsflasche *A*, unterbindet das Kautschukrohr *c* fest, bewirkt durch einen Zug der Luftpumpe einen verdünnten Raum und schliesst rasch den Hahn *s* wieder. Die Röhre wird hierauf an den

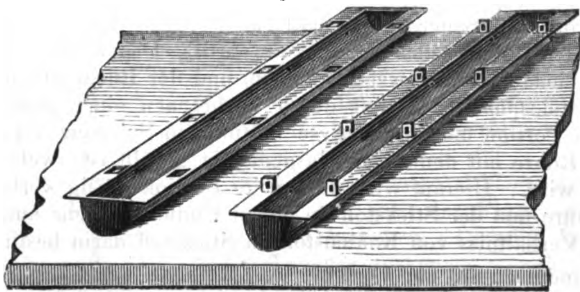
verengten Stellen *d* und *b* mit der Löthrohrflamme zugeschmolzen, wobei wegen des luftverdünnten Raums kein Aufblasen zu befürchten ist.

Fig. 80.



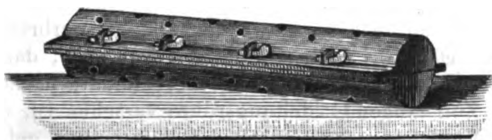
Die Röhre wird nun in Gyps eingeschlossen geglüht, wodurch das sonst unvermeidliche Aufblasen derselben verhindert wird. Die in Fig. 81 abgebildete Form ist aus starkem Eisenblech geschmiedet, sie

Fig. 81.



besteht aus zwei genau auf einander passenden Theilen, welche zusammengelegt einen hohlen cylindrischen Raum von 1 Fuss Länge und 2 Zoll Durchmesser umschliessen. Fig. 82 stellt die geschlossene Form

Fig. 82.



dar, deren Hälften durch eiserne Keile fest gegen einander gepresst sind; jeder der beiden Theile ist mehrmals durchlöchert.

Beide Hälften der Form füllt man mit Gypsbrei, dem man etwas Kuhhaare untermischt hat, an, drückt die Verbrennungsröhre in die Mitte der einen Hälfte ein und legt beide Theile über einander, sobald der Gyps zähe zu werden anfängt. Nachdem der Gyps erhärtet ist, setzt man die Form in einem geeigneten Ofen eine Stunde lang einer dunklen Rothglühhitze aus, lässt sie langsam erkalten und nimmt hier-

auf die Röhre vorsichtig heraus. Sie muss in Folge des stattgefundenen Erweichens eine matte und blasige Oberfläche besitzen. Zuweilen findet man die Röhre aufgeblasen, was entweder von zu hoher Temperatur oder zu viel Substanz herrührt.

Die Spitze der Röhre bricht man unter Quecksilber in der Weise ab, dass das Gas in einem mit Quecksilber gefüllten Eudiometer aufgefangen wird. Durch einen Tropfen Wasser wird das Gemenge von Kohlensäure und Stickstoff mit Feuchtigkeit gesättigt, hierauf unter Berücksichtigung des Barometer- und Thermometerstandes genau gemessen und durch Einbringen einer an einem Eisendraht angeschmolzenen Kugel von befeuchtetem Kalihydrat von Kohlensäure befreit. Die Kalikugel wird wieder herausgenommen und durch Einführung einer neuen Kugel von geschmolzenem Kalihydrat das rückständige Stickstoffgas getrocknet und abermals gemessen. Reducirt man die beobachteten Volume auf die nämliche Temperatur (z. B. 0° C.) und denselben Druck (z. B. 1 M.), so drücken die Volumina von Kohlensäure und Stickstoff das Verhältniss der Aequivalente Kohlenstoff und Stickstoff in der untersuchten Substanz aus.

Weitere Abänderungen in der Methode der relativen Stickstoffbestimmung sind von Simpson [1]) vorgeschlagen worden. Derselbe verbrennt die organischen Substanzen mit einer Mischung von Quecksilberoxyd und Kupferoxyd, nachdem der grösste Theil der Luft erst durch einen Strom von Sauerstoffgas entfernt worden, der aus chlorsaurem Kali in der Röhre selbst entwickelt wird. Das Sauerstoffgas wird durch glühendes Kupfer weggenommen, und der Rückhalt an Stickstoff aus der atmosphärischen Luft durch Verbrennen einer gewissen abgesonderten Portion der zur Analyse bestimmten Substanz verdrängt, so dass die Röhre mit demselben Gasgemenge gefüllt ist, welches später analysirt wird. Hierauf wird die zweite Portion völlig verbrannt, die Kohlensäure und der Stickstoff in einem Eudiometerrohr aufgesammelt und das Verhältniss von Kohlenstoff zu Stickstoff darin bestimmt.

Da indessen die zur Controle der Methode von Simpson ausgeführten Analysen meistens grössere Abweichungen (0,5 Proc.) von dem theoretischen Stickstoffgehalt zeigen, als die nach einfacheren, älteren Methoden erhaltenen Zahlen, so unterlassen wir eine specielle Beschreibung des Verfahrens von Simpson.

Eine andere Methode der Stickstoffbestimmung ist von Marchand [2]) vorgeschlagen, von Gottlieb [3]) etwas modificirt; darnach wird in ein hinten ausgezogenes aber offenes Verbrennungsrohr die Mischung von etwa 0,12 Grm. Substanz gebracht, dann Kupferoxyd und Kupfer, und davor eine Schicht Chlorcalcium; nachdem das Rohr mit einer 30 Zoll langen Gasleitungsröhre versehen ist, wird der ganze Apparat zur Verdrängung der Luft mit Wasserstoff gefüllt, dann die Verbrennungsröhre am hinteren Ende zugeschmolzen, und durch schwaches Erhitzen des Kupferoxyds ein Vacuum hergestellt. Die Verbrennung wird nun wie gewöhnlich vorgenommen. Das sich entwickelnde Gas, Kohlensäure und Stickgas, wird wie gewöhnlich in einer graduirten Glocke aufgefangen und weiter untersucht.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 63. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLI, S. 177. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVIII, S. 241.

Absolute Bestimmung des Stickstoffs nach Liebig.

Der Apparat besteht in einem Cylinder mit einem Fuss, Fig. 83, in welchem drei Korkringe, Fig. 84, der eine auf dem Boden, der andere in der Mitte und der dritte etwa zwei Zoll unterhalb des oberen Randes eingekittet sind; sie dienen dazu, eine kleine graduirte Glocke in ihren Bewegungen zu stützen. Die Röhre, durch welche das Gas in die Glocke einströmt, hat zwei senkrechte parallele Schenkel, deren aufsteigender dieselbe Länge wie die Glocke besitzen muss, während der andere ausserhalb der Glocke durch zwei Oeffnungen in den Korkringen geht. Die Leitungsröhre wird nun in den Cylinder gebracht, die graduirte Glocke bis auf den Boden aufgesetzt und der Cylinder mit Quecksilber gefüllt. Die Glocke und Leitungsröhre werden beide durch einen Halter in ihrer Stellung so befestigt, dass sie durch das Quecksilber nicht wieder herausgedrückt werden können. Der Arm dieses Halters lässt sich an dem Stabe auf und ab bewegen und kann vermittelst einer Schraube in jeder beliebigen Höhe festgehalten werden. An der Leitungsröhre befestigt man vermittelst eines Kautschukröhrchens eine kurze Röhre; sie hat keinen anderen Zweck, als den Apparat etwas beweglich und weniger zerbrechlich zu machen. Die letztere lässt sich vermittelst eines Korkes mit der Verbrennungsröhre luftdicht verbinden.

Fig. 83.

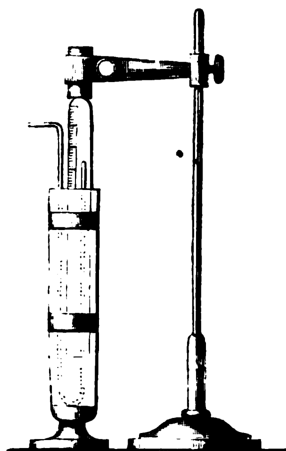


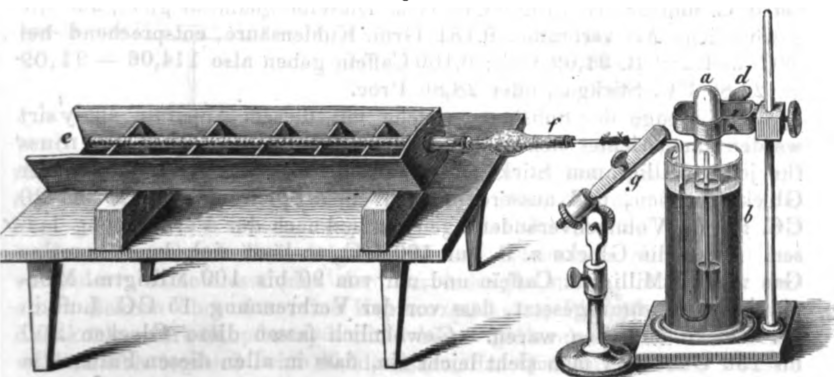
Fig. 84.



Statt der eben beschriebenen Vorrichtung kann man sich auch des Fig. 85 abgebildeten Halters bedienen. Dieselbe Figur zeigt den vollständig zusammengesetzten Apparat.

Die Substanz ist gewogen und auf die bei früheren Operationen beschriebene Weise in die Verbrennungsröhre gebracht worden. Ehe man diese Röhre mit glühenden Kohlen umgiebt, versichert man sich, ob alle Verbindungen vollkommen schliessen. Man hebt die Glocke

Fig. 85.



in die Höhe, so dass das Quecksilber inwendig um 1 Zoll höher steht, als ausserhalb, und notirt sich seine Stellung; bleibt sie während einer Viertelstunde unverändert, so ist keine Luft an den verschiedenen Verbindungsstellen eingedrungen; man kann sodann die Verbrennung beginnen. Vor derselben wird das Quecksilber in dem Cylinder innerhalb der Glocken mit dem äusseren ins Niveau gebracht, und sowohl das Volumen der in der Glocke befindlichen Luft, als auch ihre Temperatur und der Barometerstand notirt.

Das Gas, was sich während der Verbrennung entwickelt, tritt in die graduirte Glocke und treibt das Quecksilber heraus; indem man aber den hölzernen Arm an dem Stabe aufwärts gleiten lässt, kann man das Quecksilber stets auf seinem ersten Standpunkte erhalten.

Der Gasleitungsröhre muss durch einen zweiten Halter in dem Quecksilber eine feste Stellung gegeben werden; er ist in Fig. 85 mit *g* bezeichnet.

Ist die Verbrennung vollendet, d. h. bemerkt man keine Volumenvermehrung mehr in der Glocke, so entfernt man die Kohlen und lässt den Apparat erkalten. Der Quecksilberstand, der sich beim Erkalten ändert, wird ins Niveau gebracht, die Temperatur und der Barometerstand beobachtet und das erhaltene Gasvolumen gemessen. Man zieht nun, um das wahre Volumen der entwickelten Gase zu haben, von dem ganzen Gasvolumen das Volumen der Luft ab, welches vor der Verbrennung in der Glocke enthalten war, und reducirt es auf 0° C. und 28″ Barometerstand, vorausgesetzt, dass sich beide vor und nach dem Versuch nicht geändert haben, in welchem Falle diese Reduction mit jedem besonders vorgenommen werden muss.

Man kennt nun die Summe der Volumina des Stickgases und der Kohlensäure von einem bekannten Gewicht der Substanz, man kennt ferner aus der vorhergegangenen Kohlenstoffbestimmung die Menge der Kohlensäure; man berechnet sie auf dasselbe Gewicht in Volumen und zieht dieses, um die Menge des Stickstoffs zu haben, von dem erhaltenen Gasvolumen ab; was übrig bleibt, ist Stickgas, was in Gewicht verwandelt wird. Das Volumen des Stickgases muss zu dem der Kohlensäure in einem einfachen und zwar dem nämlichen Verhältniss stehen, wie in der qualitativen Analyse; weichen beide von einander merklich ab, so ist die Analyse nach der einen oder anderen Methode falsch, sie muss wiederholt werden.

Z. B. 0,100 Grm. Caffeïn liefern, in diesem Apparate verbrannt, bei 0° C. und 28″ B. 114,06 CC. Gas. Dieselbe Quantität giebt, auf die gewöhnliche Art verbrannt, 0,181 Grm. Kohlensäure, entsprechend bei 0° C. und 28″ B. 91,09 CC.; 0,100 Caffeïn geben also 114,06 — 91,09 = 22,85 CC. Stickgas, oder 28,86 Proc.

Die Menge der Substanz, welche mit diesem Apparate analysirt werden kann, richtet sich nach dem Rauminhalt der Glocke; man muss für jedes Milligramm Stickstoff und Kohlenstoff 2 CC. Raum in der Glocke rechnen, und ausserdem noch einen Spielraum von 15 bis 20 CC. für die Volumenveränderungen vor und nach der Verbrennung lassen. Fasst die Glocke z. B. nur 100 CC., so lässt sich damit nur das Gas von 60 Milligrm. Caffeïn und nur von 90 bis 100 Milligrm. Morphin messen, vorausgesetzt, dass vor der Verbrennung 15 CC. Luft in der Glocke enthalten waren. Gewöhnlich fassen diese Glocken 200 bis 250 CC.; aber man sieht leicht ein, dass in allen diesen Fällen die

Mengen der analysirten Substanzen sehr klein sind, und dass die Fehler der Operation oder der Beobachtung unter allen Umständen auf den erhaltenen Stickstoff einen grossen Einfluss haben, so dass, wenn der Stickstoffgehalt der Substanz an und für sich sehr klein ist, dieser Apparat ganz aufhört, genaue und zuverlässige Resultate zu geben.

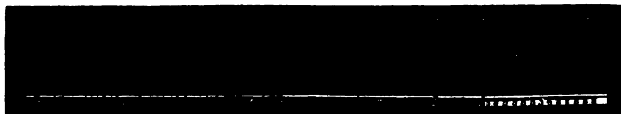
Eine Hauptfehlerquelle ist hierbei das Weichwerden der Röhre durch eine zu grosse Hitze bei der Verbrennung, wodurch sie ihre Form verliert, was natürlich auf das Gasvolumen der Glocke Einfluss hat; dies geschieht besonders leicht, wenn der Druck des Quecksilbers in der Glocke nicht mit Sorgfalt regulirt wird. Es ist zweckmässig, den unteren Theil der Röhre zur Hälfte mit einem dünnen Kupferbleche in Form einer Rinne zu umgeben, was man mit einer Lage feinen Kohlenpulvers bedeckt, um das Anschmelzen zu verhüten. Am besten dient hierzu ein Platinblech von der Länge der Röhre und nicht breiter, als nöthig ist, um sie vor dem Biegen zu schützen.

Eine weitere Fehlerquelle liegt darin, dass ein Theil des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft im Verbrennungsrohr an der Verbrennung selbst Theil nimmt und deshalb zu wenig Stickstoff erhalten wird. Man hat daher das Verfahren so abgeändert, dass die Luft durch ein anderes Gas ersetzt wird.

Bestimmung des Stickstoffs dem Volumen nach (Methode von Dumas).

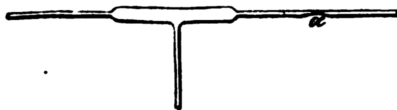
Man wählt eine Verbrennungsröhre von 24 Zoll Länge, bringt in diese eine Lage kohlensaures Kupferoxyd von 6 Zoll Länge, von dem verschlossenen Ende an gerechnet, hinein, füllt auf diese 2 Zoll lang reines Kupferoxyd, sodann das Gemenge der Substanz mit Kupferoxyd, dann eine Lage reines Kupferoxyd, zuletzt kommt eine Lage Kupferspähne. In Fig. 86 sind diese Lagen angegeben. Die

Fig. 86.



Verbrennungsröhre wird mit der dreischenkligen Röhre Fig. 87 vermittelst eines Korkes verbunden, der Kork wird ausserhalb mit geschmolzenem Siegellack überzogen; der eine Schenkel steht mit der Handluftpumpe Fig. 88 (a. f. S.), der andere mit einer 30 Zoll langen gebogenen Glasröhre *A*, welche in eine kleine Wanne *D* mit Quecksilber taucht, vermittelst Kautschukröhren in Verbindung. Die dreischenklige Röhre, Fig. 87, ist bei *a* etwas ausgezogen. Man macht nun den Apparat luftleer, das Quecksilber steigt bis 27 Zoll; bleibt sein Stand nicht unverändert, so schliesst eine der Verbindungen nicht. Man stellt nun einen Schirm über das reine Kupferoxyd bei *n*, Fig. 86, und umgiebt das kohlensaure Kupferoxyd mit 2 bis 3 glühenden Kohlen; es entwickelt sich sogleich reine Kohlensäure, das Quecksilber fällt, sie tritt

Fig. 87.

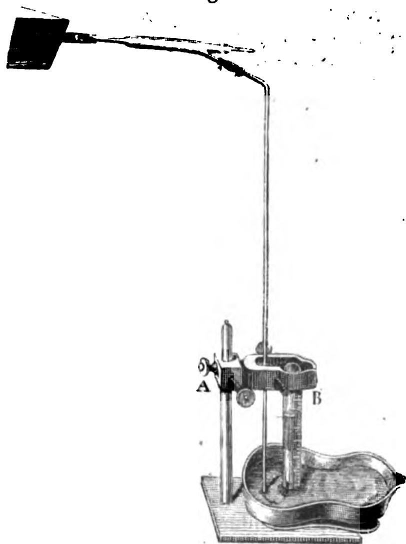


aus der Oeffnung der Röhre aus. Man macht zum zweiten Male den Apparat luftleer, fährt mit der Entwickelung der Kohlensäure fort und

Fig. 88.

wiederholt dies 4- bis 5mal, jedenfalls so oft, bis die Gasblasen, die sich aus der Oeffnung der Röhre *A* entwickelten, bis auf eine kaum bemerkbare Luftblase verschwinden, wenn sie in einer kleinen mit Kalilauge angefüllten Glasröhre aufgefangen werden. Alle atmosphärische Luft ist nun aus dem Apparate vollkommen entfernt. Man schmilzt nun den bei *a* ausgezogenen Theil der dreischenkligen Röhre Fig. 87 mit einer Spirituslampe ab und entfernt die S-förmige Verbindungsröhre sammt der Luftpumpe; hierauf befestigt man durch den Halter *A*, Fig. 89, über der Oeffnung der Gasleitungsröhre eine graduirte Glasröhre von etwa 300 CC. Inhalt, halb mit Kalilauge, halb mit Quecksilber gefüllt, und schreitet nun zur Verbrennung der Substanz, wie früher angeführt; es entwickelt sich Stickstoff und Kohlensäure, welche letztere von dem Kali absorbirt wird; in der Röhre sammelt sich also nur Stickgas.

Fig. 89.



Wenn die Verbrennung der Substanz bis *n*, Fig. 86, vorgeschritten, also beendigt ist, so enthält das Gas, was den inneren Raum des Apparates einnimmt, noch eine Quantität Stickstoff, welche in die graduirte Röhre *B*, Fig. 89, geführt werden muss. Die eine Hälfte des kohlensauren Kupferoxyds hat gedient, um die atmosphärische Luft zu entfernen,

die andere Hälfte, welche zurückgeblieben, dient nun, um das Gasgemenge in die graduirte Röhre zu treiben. Man umgiebt den hinteren Theil der Verbrennungsröhre mit Kohlen und lässt etwa noch 300 bis 400 C C. Gas sich entwickeln und in die graduirte Röhre treten; die Kohlensäure des kohlensauren Kupferoxyds treibt die Verbrennungsproducte vor sich her in die graduirte Röhre.

Nachdem nun in der graduirten Röhre, besonders wenn sie bewegt wird, keine Absorption mehr bemerkbar ist, schliesst man die Glocke mit einer aufgeschliffenen Glasscheibe und trägt sie in ein grosses Gefäss mit Wasser, Quecksilber und Kalilauge treten heraus, ihr Raum wird vom Wasser eingenommen.

Das Gas wird nach Notirung des Barometer- und Thermometerstandes gemessen, der Einfluss der Tension des Wassers auf das Volumen des Gases in Rechnung genommen, auf 0° C. und 28″ Druck reducirt, und das Stickstoffgas in Gewichten berechnet.

Man hat das ursprüngliche Verfahren von Dumas zur directen Bestimmung des Stickstoffs in der Weise abgeändert, dass die etwas lästige Anwendung der Luftpumpe entbehrt werden kann. An das Ende der etwa 30 Zoll langen Verbrennungsröhre Fig. 90 bringt man eine 6 Zoll lange Lage von doppelt-kohlensaurem Natron *ab*, hierauf Kupferoxyd *cb*, die Mischung der Substanz mit Kupferoxyd *cd*, eine Lage reines, stark geglühtes Kupferoxyd *ed*, und zuletzt Kupferdrehspähne. Melsens[1]) wendet hierbei 4 bis 5 Fuss lange Röhren an, welche etwa in folgender Weise gefüllt werden: 10 Centim. doppelt-kohlensaures Natron, 20 Centim. grobes Kupferoxyd, 30 Centim. Mischung der Substanz mit feinem Oxyd, 30 Centim. grobes Oxyd, 20 Centim. metallisches Kupfer. Die Röhre wird zur Herstellung eines oberen Canals stark aufgeklopft, mit einem Kupferblech umwickelt, wobei nur das hintere Ende, worin sich das doppelt-kohlensaure Natron befindet, frei bleibt, und endlich mittelst eines guten Korkes *g* eine kurze Gasleitungsröhre *cf* daran befestigt. Man legt hierauf die Röhre in den Verbrennungsofen Fig. 91, und erhitzt das doppelt-kohlensaure Natron allmälig durch behutsames Auflegen glühender Kohlen, wobei man durch einen Schirm die Hitze von dem übrigen Theil der Röhre abhält. Die durch die Wärme aus dem doppelt-kohlensauren Natron entbundene Kohlensäure treibt die Luft aus der Röhre; nachdem die Gasentwickelung einige Zeit gedauert, prüft man das aus-

Fig. 90.

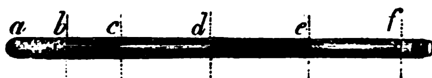
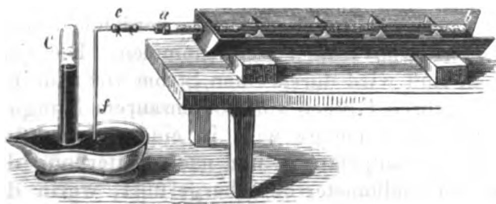


Fig. 91.



---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 115.

tretende Gas auf einen Gehalt an atmosphärischer Luft, indem man etwas davon in einem mit Quecksilber gefüllten Proberöhrchen über der Quecksilberwanne auffängt und Kalilauge zubringt. Sobald die Kalilauge sämmtliches Gas absorbirt, bringt man die graduirte Glasglocke vor, welche halb mit Kalilauge, halb mit Quecksilber gefüllt ist, entfernt von dem doppelt-kohlensauren Natron die Kohlen, und leitet die Verbrennung auf die gewöhnliche Weise. Wenn zuletzt die Verbrennung vollendet ist, entwickelt man durch Erhitzen des noch übrigen doppelt-kohlensauren Natrons abermals einen Strom von Kohlensäure, wodurch aller in der Verbrennungsröhre noch enthaltener Stickstoff in die graduirte Glocke übergeführt wird. Es ist deshalb nothwendig, dass nach dem Austreiben der atmosphärischen Luft zu Anfang des Versuchs noch etwa die Hälfte des doppelt-kohlensauren Natrons unzersetzt vorhanden ist. Ein sehr gutes Mittel, die vollständige Verbrennung bei diesen Analysen zu bewirken, besteht darin, dass man dem zu dem Mischen verwendeten Kupferoxyd gepulverte arsenige Säure zusetzt, welche beim Erhitzen verdampft und gleich einem Strom Sauerstoffgas alle Kohle verbrennt. An dem vorderen Theil der Röhre sublimirt die arsenige Säure, das Arsen bleibt beim Kupfer.

Wenn man käufliches doppelt-kohlensaures Natron anwendet, so muss man vorher prüfen, ob sich beim Glühen desselben kein von Kalilauge nicht absorbirbares Gas entwickelt. Es ist anzurathen, mit allen zu einer derartigen Stickstoffbestimmung zu verwendenden Materialien eine Scheinverbrennung ohne Substanz zu machen, wobei höchstens $^1/_2$ bis $1^1/_2$ Cubikcentimeter durch Kalilauge nicht absorbirbares Gas erhalten werden dürfen.

Man darf nicht versäumen, bei allen Stickstoffbestimmungen die Genauigkeit der Gewichte, welche man zum Abwägen anwendet, einer scharfen Prüfung zu unterwerfen. Es ist, wie man weiss, gleichgültig für Analysen anderer Art, ob die Gewichte genau sind oder nicht, vorausgesetzt, dass sie unter einander übereinstimmen; wenn aber der Gramm und die Unterabtheilungen desselben, mit denen man die Substanzen abwägt, unrichtig sind, so hat man bei den Reductionen der Gase auf richtige Gewichte stets nicht unbeträchtliche Differenzen zu gewärtigen.

Simpson [1]) hat eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs beschrieben, welche als eine Abänderung von Dumas' Methode sich ansehen lässt. Als die wesentlichsten Unterschiede heben wir hervor: Die Verbrennung wird durch ein Gemenge von Kupferoxyd und Quecksilberoxyd bewerkstelligt, und das freiwerdende Sauerstoffgas durch glühendes metallisches Kupfer weggenommen. Die Entfernung der atmosphärischen Luft wird durch einen Strom von Kohlensäuregas bewerkstelligt, der durch Glühen von kohlensaurem Manganoxydul entwickelt wird. Das Gasgemenge wird in einem eigenthümlichen Apparat über Quecksilber aufgefangen und nach Entfernung der Kohlensäure durch Kali in ein Eudiometerrohr übergeführt, worin der Stickstoff über Quecksilber genau gemessen wird.

Diese Methode ist besonders für schwerverbrennliche Substanzen zu empfehlen, und giebt genaue Resultate, gleichgültig in welcher Form

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 74.

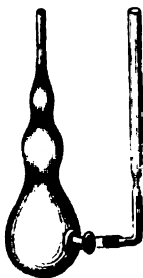
der Stickstoff in den Substanzen enthalten ist. Wir theilen daher diese Methode ausführlicher mit.

Ein Verbrennungsrohr von $2^1/_2$ bis 3 Fuss Länge wird an einem Ende zugeschmolzen, und hierauf zuerst ein Gemenge von 12 Grm. kohlensaurem Manganoxydul und 2 Grm. Quecksilberoxyd eingebracht. Der Zusatz von Quecksilberoxyd soll die mögliche Bildung von Kohlenoxydgas, herrührend von organischen Substanzen im Mangansalz oder anderen Ursachen, hindern. Einen Zoll entfernt von der Mischung bringt man einen Asbestpfropf an, worauf man das Gemenge der abgewogenen zu analysirenden Substanz mit Quecksilberoxyd und Kupferoxyd bringt. Man wendet etwa 5 bis 6 Decigrm. Substanz an, und vermengt es mit der 45fachen Quantität einer Mischung von 4 Thln. Kupferoxyd und 5 Thln. Quecksilberoxyd, die man vorher bereitet und getrocknet hat. Das Quecksilberoxyd soll, damit es sicher frei von Stickstoff sei, durch Fällen von Sublimatlösung mit Kali dargestellt sein.

Nachdem die Mischung eingefüllt worden, spült man den Mörser wie gewöhnlich mit Kupferoxyd (oder dem Gemenge von Kupferoxyd und Quecksilberoxyd) aus, und bringt dasselbe gleichfalls in die Verbrennungsröhre. Man trennt nun diese Schicht wieder durch einen Asbestpfropfen, bringt eine 2 bis 3 Zoll lange Schicht Kupferoxyd hinein, schliesst diese abermals durch einen Asbestpfropfen, und füllt die Röhre (7 bis 8 Zoll) mit metallischem Kupfer an, welches durch Reduction von körnigem Kupferoxyd mit Wasserstoff bereitet wurde. Die Röhre wird hierauf ausgezogen und mittelst eines Kautschukrohrs ein rechtwinklig gebogenes Gasleitungsrohr damit verbunden, welches in eine Quecksilberwanne eintaucht.

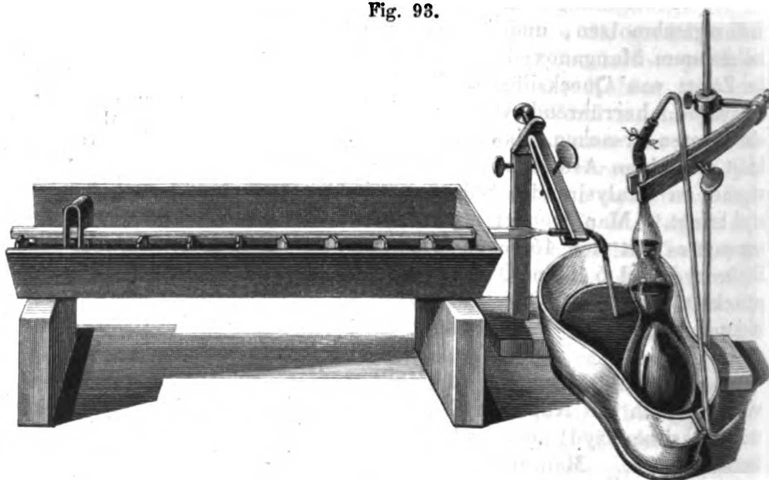
In dem Verbrennungsofen erhitzt man zuerst den Theil der Röhre, welcher das metallische Kupfer und Kupferoxyd enthält, zum Glühen, sowie gleichzeitig das kohlensaure Manganoxydul, und trennt die erhitzten Stücke durch Schirme von dem mittleren Theile der Röhre. Die Kohlensäure treibt hierbei die atmosphärische Luft völlig aus, und sobald dies geschehen, erhitzt man auch die Mischung der organischen Substanz mit den Oxyden, auf die gewöhnliche Weise von vorn nach hinten fortschreitend. Bevor man indessen die Substanz zu erhitzen anfängt, bringt man den zur Aufsammlung des Stickstoffs bestimmten Glasapparat in die Quecksilberwanne. Derselbe hat die in Fig. 92 dargestellte Form und fasst etwa 200 Cubikcentimeter; der obere Theil hat nur 7 bis 8 Millimeter äusseren Durchmesser. Ein Rohr von vulcanisirtem Kautschuk wird darübergezogen, ein Glasstab von $^1/_2$ Zoll Länge in die Röhre bis an den Hals des Gefässes hinabgedrückt und endlich eine Thermometerröhre, welche als Gasleitungsröhre dient, daran befestigt. Durch Zusammenschnüren des Kautschukrohrs über dem massiven Glasstab ist der Apparat oben luftdicht verschlossen. Der Apparat wird nun mit Quecksilber und Kalilauge vollständig angefüllt, und in die Quecksilberwanne gebracht; durch Einführung des Gasleitungsrohrs in die seitliche Oeffnung sammelt man die Verbrennungsproducte darin auf (Fig. 93 a. f. S.). Die Kohlensäure wird von dem Kali absorbirt und das Stickstoffgas sammelt sich oben an. Der in der Verbren-

Fig. 92.



nungsröhre noch zurückgebliebene Stickstoff wird nach Beendigung der Verbrennung der organischen Substanz durch einen Strom von Koh-

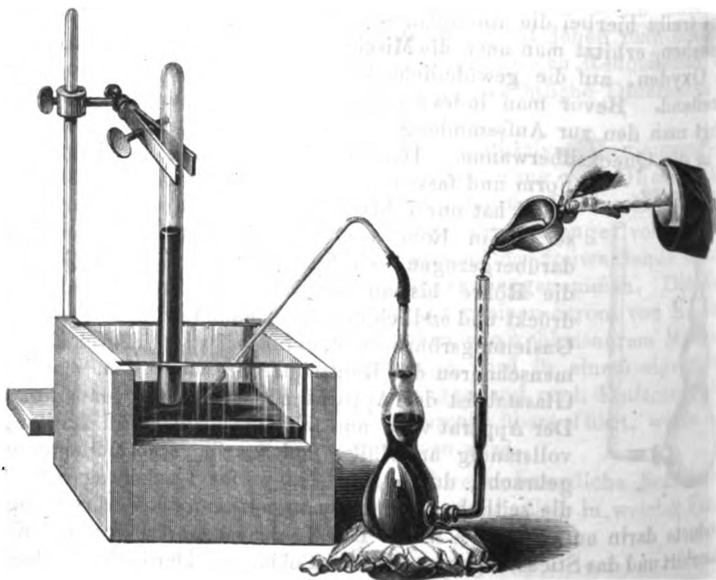
Fig. 93.



lensäure, den man durch Erhitzen des noch unzersetzten kohlensauren Manganoxyduls entwickelt, in den zur Aufsammlung bestimmten Apparat getrieben.

Nachdem der Stickstoff vollständig aufgesammelt worden ist, handelt es sich nun darum, ihn zu messen, wozu er in ein Eudiometerrohr übergeführt wird. Zu diesem Zweck passt man in den Tubulus des Gasbehälters mittelst Kork eine gebogene, an einer Stelle verengte Röhre luftdicht ein und trägt Sorge, dass dabei nicht Luft eintrete, wie

Fig. 94.



man durch Befeuchten des Korks mit Sublimat am besten hindert. Man giesst nun Quecksilber in die Röhre und nimmt den Gasbehälter hierauf aus der Quecksilberwanne; das Ende der Gasleitungsröhre bringt man endlich unter die mit Quecksilber gefüllte Eudiometerröhre, öffnet die Schnur, welche das Kautschukrohr auf den Glasstab presst, und treibt durch Eingiessen von Quecksilber in die seitliche Röhre das Stickstoffgas in die Eudiometerröhre (Fig. 94). Sobald die Kalilauge in der Gasleitungsröhre sich zeigt, unterbricht man die Aufsammlung des Gases und hat somit genau dieselbe Gasmenge in der Gasleitungsröhre zurück, welche zu Anfang sich darin befand. In die Eudiometerröhre bringt man einen Tropfen Wasser, damit das Gas mit Feuchtigkeit völlig gesättigt sei, und misst es unter den gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln. Aus dem Volumen berechnet man hierauf das Gewicht des Stickstoffgases.

Die zur Controlirung dieser Methode von Simpson ausgeführten Stickstoffbestimmungen verschiedener Körper gaben sehr gute Resultate.

Methode der Stickstoffbestimmung von Varrentrapp und Will.

Die meisten stickstoffhaltigen organischen Körper entwickeln, wenn man sie mit Kalihydrat glüht, sämmtlichen Stickstoff in der Form von Ammoniak. Der Kohlenstoff der organischen Substanzen verbindet sich hierbei mit dem Sauerstoff des im Kalihydrat enthaltenen Wassers zu Kohlensäure, und der frei werdende Wasserstoff vereinigt sich mit dem Stickstoff der organischen Substanz zu Ammoniak; ist weniger Stickstoff vorhanden, als zur Bindung des sämmtlichen freiwerdenden Wasserstoffs erforderlich ist, so tritt der Rest des Wasserstoffs gasförmig auf. Es giebt keine organische Substanz, ausgenommen die Salpetersäure haltenden, welche soviel Stickstoff enthielte, dass der bei der Verbrennung ihres Kohlenstoffs mit Kalihydrat freiwerdende Wasserstoff zur Verwandlung sämmtlichen Stickstoffs in Ammoniak unzureichend wäre. In vielen Fällen entsteht beim Erhitzen stickstoffhaltiger organischer Substanzen mit Kalihydrat anfangs Cyankalium, welches indessen in höherer Temperatur, wenn genug Kalihydrat vorhanden ist, gleichfalls sämmtlichen Stickstoff als Ammoniak entwickelt.

Die Bestimmung des Stickstoffs nach der Methode von Varrentrapp und Will stützt sich auf die erwähnten Thatsachen; das entbundene Ammoniak wird in Salzsäure aufgefangen und in Verbindung mit Platinchlorid gewogen.

Die Ausführung der Stickstoffbestimmung nach diesem Verfahren erfordert nur wenige Apparate und giebt sehr scharfe Resultate.

Zur Entwickelung des Ammoniaks wendet man statt des Kalihydrats, welches die Glasröhren leicht zerstören würde, eine Mischung von 1 Thl. Kalihydrat und 3 Thln. kaustischem Kalk, oder noch besser von 1 Thl. Natronhydrat und 2 Thln. kaustischem Kalk, an, welche man leicht dadurch erhält, dass man zu Kali- oder Natronlauge von bekannter Concentration die erforderliche Menge ungelöschten Kalk bringt, die Mischung zuerst in eisernen Gefässen, zuletzt im Tiegel glüht und fein reibt. Diese Mischung schmilzt beim Rothglühen nicht, lässt sich leicht fein pulvern und zieht aus der Luft nur langsam Feuchtigkeit an. Der gepulverte Kali-Kalk oder Natron-Kalk wird in

verschlossenen Gefässen mit weiter Mündung aufbewahrt. Wenn man bei der Bereitung des Natron-Kalks käufliches Natronhydrat anwendet, so muss man dieses vorher auf einen Gehalt an Salpetersäure prüfen, weil ein solcher die Analyse ungenau machen würde.

Die Verbrennung der organischen Substanz mit Natron-Kalk wird in einer gewöhnlichen Verbrennungsröhre vorgenommen, welche 16 bis 18 Zoll lang und 3 bis 4 Linien weit ist. An das offene Ende der Röhre befestigt man mittelst eines Korks einen Kugelapparat, dessen Form aus Fig. 95 ersichtlich ist und der so viel verdünnte Salzsäure

Fig. 95.



(von 1,10 specif. Gewicht) enthält, dass die eine Kugel zur Hälfte damit gefüllt werden kann.

Der Natron-Kalk wird, bevor man ihn mit der organischen Substanz mischt, in einer Porcellanschale über der Spirituslampe erwärmt, um Feuchtigkeit und Ammoniak, welche er condensirt haben könnte, zu entfernen. Die gereinigte Verbrennungsröhre füllt man hierauf zur Hälfte mit dem warmen Natron-Kalk an, lässt ihn in der Röhre erkalten und mischt ihn in einem erwärmten Mischungsmörser mit der genau abgewogenen Menge der fein gepulverten organischen Substanz. Bei stickstoffreichen Substanzen genügen 200 Milligrm., und bei stickstoffarmen hat man selten nöthig, mehr als 400 Milligrm. der Substanz anzuwenden. Bei der Mischung mit Natron-Kalk muss man, ohne zu drücken, nur leicht umrühren und den Mörser wohl getrocknet haben, weil sonst leicht Theile an den Wänden oder an der Pistille hängen bleiben. Nachdem man auf die gewöhnliche Weise die Mischung in die Verbrennungsröhre gebracht hat, spült man den Mörser wiederholt mit etwas Natron-Kalk aus und füllt endlich die Röhre, bis auf einen Zoll von der Mündung, ganz mit Natron-Kalk an. Damit bei der Verbrennung die Dämpfe nicht Theilchen des leichten Pulvers mitreissen, schiebt man noch einen lockeren Pfropf von ausgeglühtem Asbest vor, klopft die Röhre auf, um für das entweichende Gas oben einen Canal zu erhalten, und verbindet hierauf durch einen weichen, gut schliessenden Kork den Salzsäureapparat mit der Röhre.

Die Röhre wird in dem Verbrennungsofen erhitzt. Zuerst umgiebt man den vorderen Theil mit glühenden Kohlen und rückt, wenn dieser vollkommen glüht, mit dem Schirm allmälig nach hinten, bis man die Substanz erreicht, was sich an dem Auftreten von Salmiaknebeln in der ersten Kugel zu erkennen giebt. Man leitet nun die Verbrennung so, dass ein stetiger, aber langsamer Gasstrom durch den Salzsäureapparat streicht. Gewöhnlich bilden sich gleichzeitig mit dem Ammoniak Wasserstoffgas, Kohlenwasserstoffe, theils gasförmige, wie Sumpfgas, theils flüssige, wie z. B. Benzol, welche letztere sich als eine Oelhaut über der Salzsäure ablagern. Auch wenn die Gasentwickelung ziemlich lebhaft ist, hat man doch kein Entweichen von Am-

moniak zu fürchten, während ein plötzliches Zurücksteigen, durch Aufhören der Gasbildung bewirkt, leichter ein Missglücken des Versuchs zur Folge haben kann. Die weissen Nebel, welche man gewöhnlich aus dem Apparate treten sieht, verursachen keinen Fehler in der Bestimmung des Stickstoffs. Der Kork muss während der ganzen Verbrennung so heiss gehalten werden, dass sich an ihm kein Wasser condensirt, weil dieses sonst Ammoniak zurückhalten würde.

Zu Ende der Verbrennung giebt man noch eine recht starke Glühhitze, damit die etwa ausgeschiedene Kohle vollständig verbrenne und die entstandenen Cyanverbindungen zerstört werden. Die anfangs geschwärzte Masse muss zuletzt weiss gebrannt sein. Wenn die Gasentwickelung aufhört, bricht man die ausgezogene Spitze des Verbrennungsrohrs ab und saugt etwas Luft durch die Röhre, so dass alles noch darin vorhandene Ammoniak von der Salzsäure aufgenommen wird.

Die Ausführung der vorhergehenden Operation gelingt in den meisten Fällen leicht, aber einige Substanzen, wie z. B. Harnstoff, Mellon u. s. w., entwickeln beim Glühen mit Natronkalk reines Ammoniak, welches weder mit Wasserstoff, noch mit einem anderen Gase vermischt ist. In diesem Falle erfolgt, sobald die Entwickelung etwas nachlässt, ein so schnelles Zurücksteigen der Salzsäure, dass leicht ein Theil derselben in die Verbrennungsröhre gelangt. Um dieses zu verhindern, setzt man derartigen stickstoffhaltigen Substanzen bei der Mischung mit Natron-Kalk eine kleine Menge Zucker oder Weinsäure zu, die beide leicht rein zu erhalten sind und eine hinreichende Verdünnung des Ammoniakgases bewirken.

Auch in flüssigen Körpern lässt sich der Stickstoffgehalt auf die vorhergehende Weise ermitteln; man verfährt mit ihnen, wie bei der Verbrennung mit Kupferoxyd ausführlich beschrieben wurde.

Es handelt sich nun um die Bestimmung des in der Salzsäure aufgefangenen Ammoniaks. Man entleert den Kugelapparat durch die Spitze in eine kleine Porcellanschale und spült den Apparat durch wiederholtes Einspritzen von Wasser vollkommen aus, bis dieses keine saure Reaction mehr annimmt. Die Flüssigkeit versetzt man mit überschüssigem Platinchlorid und verdampft in einem vor Staub geschützten Wasserbade zur Trockne. Haben sich bei der Verbrennung mit Natron-Kalk flüssige Kohlenwasserstoffe gebildet, so trennt man am besten die wässerige Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Oel durch Filtration, wobei das Papier vorher angefeuchtet wird. Wenn das Platinchlorid nicht vollkommen rein ist, so können zweierlei Fehler entstehen. Enthält das Platinchlorid nämlich Ammoniak oder Kali, so addirt sich dieses zu dem durch die Verbrennung mit Natron-Kalk erhaltenen, wodurch ein zu grosser Stickstoffgehalt gefunden wird; enthält das Platinchlorid dagegen freie Salpetersäure, so wird beim Abdampfen mit der Salzsäure Chlor entbunden, welches einen Theil des Ammoniaks zerstört und dadurch zu Verlusten Veranlassung giebt. Um diese Fehler zu vermeiden, muss man den durch Glühen von Platinsalmiak dargestellten Platinschwamm mit verdünnter Salzsäure ausziehen, ihn hierauf in Königswasser lösen und unter Zusatz von Salzsäure so oft abdampfen, als man dabei noch einen Geruch nach Chlor bemerkt.

Der trockene Rückstand in dem Porcellanschälchen wird hierauf

mit einer Mischung von 2 Volumen starkem Alkohol und 1 Volumen Aether übergossen, worin sich das überschüssige Platinchlorid löst, während der Platinsalmiak zurückbleibt. Färbt sich der Aether-Weingeist nicht deutlich gelb, so hatte man nicht genug Platinchlorid zugesetzt; in diesem Falle verdunstet man die Flüssigkeit wieder, versetzt den Rückstand mit wenig Wasser, fügt von Neuem Platinchlorid zu und dampft abermals zur Trockne.

Der ungelöst bleibende Platinsalmiak wird auf ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter gebracht und mit Aetherweingeist so lange ausgewaschen, als dieser noch eine saure Reaction annimmt. Man trocknet den Platinsalmiak mit dem Filter im Wasserbade bei 100° C., wägt hierauf und zieht von dem Gewicht das des getrockneten Filters ab. 100 Gew.-Thle. Platinsalmiak enthalten 6,279 Thle. Stickstoff.

Man kann ausserdem den Platinsalmiak glühen und aus dem Gewicht des zurückbleibenden Platins die Menge des Stickstoffs berechnen. Zu diesem Zweck legt man den in das Filter eingewickelten Platinsalmiak in einen gewogenen Porcellan- oder Platintiegel und erhitzt langsam zum Glühen. Die hierbei entweichenden Salmiak- und Chlordämpfe reissen leicht etwas Platin mit, besonders wenn man zu rasch erhitzt; das den Platinsalmiak einschliessende Papier verhindert indess das Verstauben. Man erhitzt zuletzt so lange bei schief gestelltem Tiegel, bis das Filter vollständig eingeäschert ist, und wägt das zurückbleibende Platin. 1 Aeq. Platin (98,56) entspricht 1 Aeq. Stickstoff (14), oder auf 100 Thle. Platin kommen 14,204 Thle. Stickstoff.

Die aus dem Platinsalmiak und dem metallischen Platin berechneten Stickstoffmengen müssen bei richtiger Bestimmung übereinkommen. Die eine dieser Wägungen kann man daher auch unterlassen; will man, um eine Controle zu erhalten, beide ausführen, so verfährt man am besten in der Weise, dass man zuerst einen ausgeglühten Platin- oder Porcellantiegel für sich wägt, hierauf das kleine Filter hineinbringt, bei 100° C. in dem Tiegel trocknet und das Gewicht beider zusammen bestimmt. Nachdem man später den Platinsalmiak auf dem Filter gesammelt und ausgewaschen hat, trocknet man wieder bei 100° C. in demselben Tiegel und erfährt durch die Gewichtszunahme die Menge des Platinsalmiaks. Endlich glüht man den Tiegel und kann durch Wägen und Vergleichen mit dem anfänglichen Gewicht des Tiegels leicht die Menge des Platins erhalten.

Es ist erwähnt worden, dass nicht alle stickstoffhaltigen organischen Substanzen beim Glühen mit Natron-Kalk sämmtlichen Stickstoff in der Form von Ammoniak entwickeln. Die Verbindungen der Salpetersäure mit organischen Körpern, sowie überhaupt alle Körper, welche Oxyde des Stickstoffs enthalten (die Nitroverbindungen), geben beim Glühen mit Kalihydrat zwar auch Ammoniak, aber nur ein Theil ihres Stickstoffgehalts wird, wie Varrentrapp und Will durch viele Versuche gezeigt haben, in dieser Form erhalten, so dass die Bestimmung des Stickstoffs nach der vorhergehenden Methode bei allen derartigen Verbindungen unzulässig ist.

Andere stickstoffhaltige organische Verbindungen geben beim Glühen mit Natron-Kalk kein Ammoniak, sondern sauerstofffreie organische Basen, die in ihren Eigenschaften dem Ammoniak nahe kommen. So giebt z. B. Indigblau beim Erhitzen mit Kalihydrat Anilin

($C_{12}H_7N$), und verschiedene nicht flüchtige organische Basen, wie z. B. Narcotin, Morphin, Chinin, Cinchonin liefern, wenn man sie mit Kalihydrat oder Natron-Kalk erhitzt, flüchtige organische Basen. Viele sauerstofffreie organische Basen, wie Anilin, Chinolin u. s. w., lassen sich in Dampfform über glühenden Natron-Kalk leiten, ohne zersetzt zu werden, oder sie verwandeln wenigstens nicht sämmtlichen Stickstoff in Ammoniak.

Alle diese flüchtigen organischen Basen verbinden sich indessen mit Platinchlorid zu einem dem Platinsalmiak entsprechend zusammengesetzten Salz, welches stets auf 1 Aeq. Platin 1 Aeq. Stickstoff enthält. Verfährt man daher mit denjenigen Substanzen, welche solche organische Basen liefern, wie gewöhnlich bei der Stickstoffbestimmung nach Varrentrapp und Will, und wägt nur das erhaltene Platin, so braucht man sich nicht weiter zu bekümmern, welche organische Base bei der Zersetzung entstand, sondern hat nur auf 1 Aeq. Platin 1 Aeq. Stickstoff zu berechnen. Da übrigens die Platindoppelsalze einiger dieser flüchtigen organischen Basen in Alkohol leichter löslich sind, als der Platinsalmiak, so wendet man statt des gewöhnlichen Aetherweingeistes zum Auswaschen des Platinsalzes Aether an, welcher nur mit wenigen Tropfen Alkohol versetzt ist (Hofmann).

Man hat verschiedene Abänderungen der Methode der Stickstoffbestimmung von Varrentrapp und Will in Vorschlag gebracht, welche indessen grossentheils nicht als Verbesserungen angesehen werden können. So hat man für den Kugelapparat zur Aufsammlung des Ammoniaks andere Formen ausgedacht, welche an Zweckmässigkeit und Einfachheit den Fig. 95 abgebildeten nicht erreichen. Statt der Salzsäure sind andere Flüssigkeiten zur Aufnahme des Ammoniaks angewendet worden (z. B. alkoholische Weinsäurelösung), ohne dass jedoch nachgewiesen wurde, dass damit richtige Resultate erhalten werden.

Folgendes von Péligot[1]) beschriebene Verfahren möchte indessen in allen den Fällen mit Vortheil anzuwenden sein, in welchen es sich weniger um möglichst grosse Genauigkeit, als um schnelle Ausführung handelt, insbesondere daher in der Technik.

Die Verbrennung mit Natron-Kalk wird in der gewöhnlichen Weise ausgeführt, das freiwerdende Ammoniak aber in einem gemessenen Volumen verdünnter Schwefelsäure von bekanntem Gehalt aufgefangen. Péligot nimmt auf 1 Liter Wasser 61,25 Grm. Schwefelsäurehydrat.

Mit der gleichen Menge dieser verdünnten Säure wird eine Auflösung von Kalk in Zuckerwasser titrirt, indem man erstere mit Lackmustinctur röthet und so lange tropfenweise die Kalklösung zusetzt, bis die rothe Farbe in blau eben übergegangen ist. Die Kalklösung wird hierbei aus einem graduirten Tropfglase ausgegossen und die zur Neutralisation verbrauchte Menge angemerkt. Verfährt man in gleicher Weise mit der Schwefelsäure, in welcher man das Ammoniak aufgefangen hat, so wird weniger Kalklösung zur Neutralisation erforderlich sein, und man erfährt hierdurch, wie viel Schwefelsäure durch das Ammoniak neutralisirt wurde; und zwar entspricht der Differenz eine der Menge des Kalks äquivalente Menge von Ammoniak.

Man muss daher folgende drei Werthe kennen:

1) Die Gewichtsmenge von Ammoniak, welche 1 Volumen Schwe-

---

[1]) Journ. de pharm. et de chim. T. XI, p. 334.

felsäure sättigt, was aus dem specifischen Gewicht der Schwefelsäure bekannt oder durch den Versuch ermittelt ist (*a*).

2) Die Anzahl der Raumtheile der Zucker-Kalklösung, welche das gleiche Volumen Schwefelsäure neutralisirt (*b*).

3) Die Anzahl der Raumtheile der Kalklösung, welche dasselbe Volumen Schwefelsäure nach der Absorption des Ammoniaks zur Sättigung erfordert (*c*).

Man hat hiernach die Gewichtsmenge des von der Schwefelsäure aufgenommenen Ammoniaks:

$$x = \frac{b - c}{b} \times a.$$

Statt einer Lösung von Zucker-Kalk, deren Gehalt sich schnell verändert, und die daher jedes Mal von Neuem titrirt werden muss, wendet man hier zweckmässig eine titrirte Lösung von Natronhydrat an (vergl. unter Acidimetrie S. 143, und Analyse volumetrische für feste und flüssige Körper). Hat man Säure genommen, welche 1 Aeq. reine Säure in 1 Liter Flüssigkeit enthielt, und eine in gleicher Weise verdünnte Natronlauge, so ergiebt sich beim Sättigen der zum Auffangen des Ammoniaks verwendeten Säure mit Natronlauge leicht die Menge der durch das Ammoniak neutralisirten Säure, und daraus die Quantität des Ammoniaks.

Bestimmung des Chlors in organischen Verbindungen.

Die organischen Basen verbinden sich mit Chlorwasserstoffsäure zu Salzen, in welchen, wie in den Chlormetallen, das Chlor durch Silberoxydlösung gefällt und als Chlorsilber gewogen werden kann. Häufig kommt aber in organischen Verbindungen das Chlor in einer Form vor, in welcher es mit Silberoxydlösung nicht ausgefällt wird, und erst nach Zerstörung der organischen Verbindung kann man in diesen Fällen das Chlor, mit Silber verbunden, in wägbarer Form erhalten.

Derartige chlorhaltigen organischen Verbindungen verbrennt man, gemengt mit einem Alkali oder einer alkalischen Erde, wobei das Chlor sich mit dem Alkalimetall vereinigt. Am einfachsten wendet man hierzu Aetzkalk (gebrannten Marmor) an, den man vorher auf einen Gehalt an Chlor geprüft hat. Ist der Kalk nicht ganz frei von Chlor, so löscht man ihn, entfernt das Chlorcalcium durch Auswaschen mit Wasser und verwandelt das rückbleibende Kalkhydrat durch Glühen wieder in Aetzkalk.

Die abgewogene Menge der zu untersuchenden Substanz wird mit dem gepulverten Aetzkalk im Mörser innig gemengt, die Mischung in eine 1 bis $1^{1}/_{2}$ Fuss lange Verbrennungsröhre eingefüllt, der Mörser hierauf mit etwas Aetzkalk ausgespült, welchen man gleichfalls in die Röhre bringt, worauf letztere endlich mit Aetzkalk völlig angefüllt wird. Die Röhre erhitzt man in einem Verbrennungsofen zwischen glühenden Kohlen, wobei man, wie bei der Kohlenstoffbestimmung, vorn anfängt und allmälig mit glühenden Kohlen bis ans Ende der Röhre rückt.

Flüchtige Flüssigkeiten bringt man in Glaskügelchen in die Röhre und verfährt mit ihnen wie bei der gewöhnlichen Verbrennung.

Nach Beendigung der Verbrennung lässt man die Röhre erkalten, schüttelt den Inhalt in ein Becherglas mit Wasser, löst das in der Röhre hängen Gebliebene in verdünnter Salpetersäure auf und bringt

die Flüssigkeit zu dem Uebrigen, worauf man sämmtlichen Kalk durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure bei gelinder Wärme in Lösung überführt. Die Lösung filtrirt man, wenn es nöthig ist, und fällt das Chlor durch Zusatz von Silberlösung. Das niederfallende Chlorsilber wird wie gewöhnlich abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

Ein Brom- oder Jodgehalt in organischen Substanzen lässt sich in gleicher Weise bestimmen.

Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen.

Die Schwefelsäure vereinigt sich mit den organischen Körpern zuweilen in der Weise, dass sie ihre Reactionen beibehält; in vielen anderen Fällen dagegen lässt sie sich von dem organischen Stoff nur dadurch trennen, dass man denselben zerstört. Andere organische Stoffe enthalten Schwefel, in der Form von Schwefelcyan oder in einer Weise mit dem organischen Stoff verbunden, dass er durch Salpetersäure nicht zu Schwefelsäure oxydirt werden kann.

Um in diesen Fällen den Schwefelgehalt der organischen Substanzen zu bestimmen, zerstört man dieselben durch Schmelzen mit Kalihydrat, dem man zur vollständigen Verbrennung und Ueberführung des Schwefels in Schwefelsäure etwas Salpeter zusetzt.

In eine geräumige Silberschale bringt man einige Stücke Kalihydrat nebst etwas Salpeter (etwa $^1/_8$ vom angewendeten Kali), schmilzt beide unter Zusatz von ein paar Tropfen Wasser zusammen, bringt nach dem Erkalten die abgewogene Menge der fein gepulverten Substanz hinzu und erhitzt über der Spirituslampe, bis Schmelzung eintritt. Man kann nun durch Umrühren mit dem Platinspatel die Substanz vertheilen, und indem man allmälig stärker erhitzt, doch so, dass kein Spritzen stattfindet, gelingt es leicht, die meistens anfangs durch ausgeschiedene Kohle geschwärzte Masse farblos zu erhalten. Sollte dies nicht bald geschehen, so fügt man noch etwas gepulverten Salpeter nach und nach in kleinen Portionen zu. Die farblos gewordene Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer Masse, die man mit Wasser übergiesst und durch Erwärmen darin völlig löst. Die Lösung wird in ein Becherglas gegossen, die Silberschale mit Wasser mehrmals ausgespült und die vereinigten Flüssigkeiten mit Salzsäure übersättigt. Da hierbei ein bedeutendes Aufbrausen stattfindet, so muss das Becherglas mit einer Glasplatte bedeckt gehalten werden. Auf Zusatz von Chlorbarium fällt schwefelsaurer Baryt nieder, den man 12 Stunden lang in der Flüssigkeit an einem warmen Orte stehen lässt, worauf man ihn auf dem Filter auswäscht, trocknet und glüht. Aus dem Gewicht des schwefelsauren Baryts berechnet man leicht die Menge des Schwefels. Man darf nie versäumen, den schwefelsauren Baryt nach dem Wägen auf einen Gehalt an Aetzbaryt zu prüfen. Der schwefelsaure Baryt, wenn er aus salpetersäurehaltigen Flüssigkeiten gefällt wird, hält bekanntlich hartnäckig salpetersauren Baryt zurück, welcher letztere sich beim Glühen in Aetzbaryt verwandelt. Den geglühten schwefelsauren Baryt übergiesst man daher mit verdünnter Salzsäure und prüft das Filtrat durch Zusatz von Schwefelsäure auf einen Gehalt an Baryt. Ist solcher vorhanden, so muss der schwefelsaure Baryt mit Salzsäure vollständig ausgewaschen, nochmals geglüht und gewogen werden. Uebrigens kann man die Beimengung von salpetersaurem Baryt stets

vermeiden, wenn man möglichst wenig Salpeter anwendet und ferner den schwefelsauren Baryt recht sorgfältig mit kochendem Wasser auswäscht.

Es versteht sich von selbst, dass sowohl Aetzkali als Salpeter völlig frei von Schwefel sein müssen. Nachdem man daher beide zusammengeschmolzen hat, prüft man sie nach dem Auflösen eines Theils in Wasser durch Chlorbarium. Das Aetzkali erhält man leicht frei von Schwefel, wenn man gewöhnliches Kalihydrat mit Spiritus übergiesst. Es bilden sich in diesem Falle zwei Schichten in der Flüssigkeit; die obere, eine alkoholische Lösung von Kalihydrat, wird in einer Silberschale eingedampft und das zurückbleibende Kalihydrat geschmolzen.

Um in flüchtigen organischen Verbindungen den Schwefelgehalt zu bestimmen, verbrennt man dieselben mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Salpeter in einer Glasröhre. An das Ende der Verbrennungsröhre bringt man ein Gemisch von trockenem kohlensauren Natron und Salpeter, hierauf in geöffneten Glaskügelchen die abgewogene Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit — feste flüchtige Körper bringt man in Glasschiffchen ein — und füllt hierauf die Röhre mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und wenig Salpeter an. Man erhitzt den vorderen Theil zum Glühen und bewirkt hierauf durch gelindes Erwärmen der Glaskügelchen die allmälige Verdampfung der Flüssigkeit, wobei der hintere Theil der Röhre so weit erhitzt wird, dass keine Flüssigkeit sich daselbst condensiren kann. Zuletzt wird auch das Ende der Röhre zum Glühen gebracht, wobei der entweichende Sauerstoff etwa abgeschiedene Kohle vollständig verbrennt. Nach dem Erkalten der Röhre wird ihr Inhalt in Wasser gelöst, mit Salzsäure neutralisirt und mit Chlorbarium gefällt, wobei die im Vorhergehenden beschriebenen Vorsichtsmaassregeln zu beobachten sind.

Kolbe wendet zur Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen statt des oben erwähnten Gemenges von kohlensaurem Natron und Salpeter ein Gemenge von 1 Thl. chlorsaurem Kali und 8 Thln. wasserfreiem kohlensauren Kali oder Natron an. In den hinteren Theil einer $1^1/_2$ Fuss langen Verbrennungsröhre bringt er zuerst eine 3 Zoll lange Schicht des Gemenges, hierauf die abgewogene organische Substanz, und endlich abermals eine 1 Zoll lange Lage desselben Gemenges. Die Mischung der organischen Substanz mit dem Verbrennungsmittel wird in der Röhre mittelst eines korkzieherförmig gewundenen Eisendrahts bewerkstelligt, worauf der Rest der Röhre mit kohlensaurem Kali angefüllt wird, dem nur wenig chlorsaures Kali beigemengt ist. Wegen der bedeutenden Gasentwickelung muss durch Klopfen ein weiter Canal über dem Gemisch hergestellt werden.

Die Verbrennung wird übrigens wie oben vorgenommen, zuerst der vordere Theil und später die ganze Röhre erhitzt. Bei sehr kohlenreichen Stoffen ist es zweckmässig, an das Ende der Röhre etwas reines chlorsaures Kali zu bringen, um der vollständigen Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure sicher zu sein.

Der Inhalt der Röhre wird nach der Verbrennung mit Wasser und Salzsäure aufgelöst und die Schwefelsäure durch Chlorbarium ausgefällt. Zweckmässig ist es, die noch heisse Röhre in Wasser zu tauchen, wodurch sie in viele Stücke zerspringt, wobei der Inhalt sich leicht löst.

Die Mischung von kohlensaurem und chlorsaurem Kali wird vor

der Anwendung zur Analyse durch Glühen und Auflösen des Rückstandes auf einen Schwefelgehalt geprüft.

Russel [1]) hat eine Methode zur Bestimmung des Schwefels beschrieben, welche genaue Resultate giebt. Die Verbrennung des organischen Körpers wird in Glasröhren mittelst einer Mischung gleicher Theile von Quecksilberoxyd und kohlensaurem Natron vorgenommen. An das Ende der Röhre bringt man erst 2 bis 3 Grm. Quecksilberoxyd, hierauf die Mischung der organischen Substanz mit Quecksilberoxyd und kohlensäurem Natron, zuletzt bloss letzteres, wie bei den gewöhnlichen Verbrennungen. Mittelst eines Korkes wird die Röhre mit einer Gasleitungsröhre verbunden, welche unter Wasser taucht, um die Quecksilberdämpfe zu verdichten. Nachdem die Verbrennung, wie gewöhnlich, von vorn nach hinten schreitend, vollendet ist, löst man den Röhreninhalt in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen von Quecksilberchlorid und versetzt mit Salzsäure. Es darf sich hierbei kein Schwefelquecksilber abscheiden. Durch Chlorbarium fällt man die Schwefelsäure aus. Sollte das kohlensaure Natron nicht ganz frei von Schwefel sein, so bereitet man sich eine grössere Quantität der Mischung von kohlensaurem Natron mit Quecksilberoxyd vorräthig, und bestimmt den Schwefelgehalt der Mischung durch Glühen von 30 bis 40 Grm. Ist derselbe nur unbedeutend, so berechnet man hieraus den Gehalt an Schwefel in der zur Analyse verbrauchten Menge der Mischung, und zieht denselben von der gefundenen Schwefelmenge ab.

Bestimmung des Phosphors.

Einen Gehalt an Phosphor in organischen Substanzen bestimmt man nach dem Verbrennen derselben mit einer Mischung von kohlensaurem Kali und Salpeter (oder chlorsaurem Kali) auf die gewöhnliche Weise als phosphorsaures Magnesia-Ammoniak.

Berechnung der chemischen Formel organischer Stoffe.

Wir haben im Vorhergehenden die Methoden beschrieben, nach welchen man die procentische Zusammensetzung der organischen Stoffe ermitteln kann, und es handelt sich nun darum, dieselbe durch eine chemische Formel darzustellen.

Die procentische Zusammensetzung zeigt das Gewichtsverhältniss der einzelnen Elemente der Verbindung an; dividirt man den Gehalt an Kohlenstoff durch das Aequivalent des Kohlenstoffs, den Wasserstoffgehalt durch das Aequivalent des Wasserstoffs, den Sauerstoffgehalt durch das Aequivalent des Sauerstoffs u. s. w., so drücken die Quotienten das relative Verhältniss des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs in Aequivalenten aus. Diese Verhältnisszahlen hat man durch die einfachsten ganzen Zahlen auszudrücken, und erhält hierdurch die einfachste chemische Formel, welche die Zusammensetzung des organischen Stoffes darstellt.

Die Analyse des Mannits lieferte folgende Resultate:

0,3945 Grm. Mannit (bei 100° C. getrocknet) lieferten
0,5720 Grm. Kohlensäure und 0,2745 Grm. Wasser.

[1]) Chem. Societ. Quart. Journ. T. VII, p. 212; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 320; Pharm. Centralbl. 1855 S. 192.

Dies giebt für die Zusammensetzung in 100 Theilen:

$$\text{Kohlenstoff} \quad \frac{0{,}5720 \times 27{,}27}{0{,}3945} = 39{,}56$$

$$\text{Wasserstoff} \quad \frac{0{,}2745 \times 11{,}11}{0{,}3945} = 7{,}73$$

Sauerstoff (Verlust) . . . = 52,71

100,00

Hieraus berechnet sich das Verhältniss der Aequivalente:

Für den Kohlenstoff	39,56 : 6 = 6,59	oder 1	oder 6
„ „ Wasserstoff	7,73 : 1 = 7,73	„ 1,17	„ 7
„ „ Sauerstoff	52,71 : 8 = 6,59	„ 1	„ 6

Die Formel $C_6H_7O_6$ drückt somit die gefundene procentische Zusammensetzung in der einfachsten Weise aus. Es ist aber hiermit noch keineswegs bestimmt, ob auch das Aequivalent des Mannits durch diese Formel ausgedrückt ist, da dieselbe Zusammensetzung auch den Formeln: $C_{12}H_{14}O_{12}$ oder $C_{18}H_{21}O_{18}$, oder überhaupt jedem Multiplum der ersten Formel entspricht.

Zur Feststellung der chemischen Formel ist es daher unerlässlich, das Aequivalent der organischen Körper zu bestimmen, oder auf irgend eine Weise die Anzahl der in einem Molekül enthaltenen Aequivalente von Kohlenstoff (oder Wasserstoff oder Sauerstoff) zu ermitteln. Die meisten Körper gehen Verbindungen mit Säuren oder mit Basen ein; die mit 1 Aeq. Säure zu einem neutralen Salz vereinigte Menge der Säure stellt das Aequivalent der Base, sowie die mit 1 Aeq. Basis in neutralen Salzen verbundene Menge einer Säure das Aequivalent der Säure dar.

Um daher die chemische Formel einer Säure festzustellen, analysirt man dieselbe sowohl in freiem Zustande als auch in neutralen Verbindungen mit Basen. Hierzu sind Barytsalze und Silbersalze besonders geeignet, weil sich der Gehalt an Baryt und Silber sehr genau bestimmen lässt und das Aequivalent dieser Metalle ausserdem ziemlich gross ist, so dass der Fehler der Bestimmung weniger Einfluss gewinnt. Man berechnet wie früher die procentische Zusammensetzung, dividirt dieselbe durch die betreffenden Aequivalente der Elemente und berechnet dieses Aequivalentverhältniss endlich auf 1 Aeq. Metall.

Gesetzt, die Analyse des benzoësauren Silberoxyds habe folgende Resultate gegeben:

Kohlenstoff	36,68
Wasserstoff	2,19
Silber	47,16
Sauerstoff (Verlust) .	13,97
	100,00

So berechnet sich das Verhältniss der Elementar-Aequivalente:

Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Silber.	Sauerstoff.
$\frac{36{,}68}{6} = 6{,}11$	2,19	$\frac{47{,}16}{108} = 0{,}436$	$\frac{13{,}97}{8} = 1{,}67$

oder auf 1 Aeq. Silber berechnet

C	H	Ag	O
$\frac{6{,}11}{0{,}436} = 14$	$\frac{2{,}19}{0{,}436} = 5$	1	$\frac{1{,}67}{0{,}436} = 4$

Die Formel des benzoësauren Silberoxyds ist also: $C_{14}H_5AgO_4$ oder $AgO . C_{14}H_5O_3$.

Es ist damit das Aequivalent der Säure bestimmt, es bleibt aber noch die Frage, ob das Molekül der Säure nicht zu verdoppeln oder dreifach zu nehmen sei, wonach die Säure zu den mehrbasischen Säuren gehören würde. Die Entscheidung dieser Frage liegt jedoch im Allgemeinen ausserhalb des Gebietes der Analyse und lässt sich nur durch Bestimmung anderer Eigenschaften entscheiden.

In ähnlicher Weise berechnet man die chemischen Formeln der Basen. Zur Feststellung des Aequivalents wählt man gern die Platindoppelsalze der Basen, weil dieselben leicht rein zu erhalten sind und der Platingehalt leicht und scharf bestimmt werden kann. Jedes neutrale Salz der Base, in welchem die Säure sich direct bestimmen lässt, kann jedoch eben so gut zur Herleitung des Aequivalents benutzt werden.

Um bei neutralen Stoffen, oder solchen, welche weder als entschiedene Säuren noch als Basen sich verhalten, das Aequivalent, oder die Anzahl der in dem Molekül enthaltenen Kohlenstoffäquivalente bestimmen zu können, sucht man durch Verwandlung oder Spaltung Verbindungen von bekanntem Aequivalent oder Molekül abzuleiten, oder man stellt Substitutionsproducte durch Behandlung mit Chlor, Brom oder Salpetersäure dar, deren Analyse oft entscheidende Schlüsse erlaubt. Wir wollen nur ein einzelnes Beispiel hierzu anführen.

Die Analyse des Phloridzins lieferte die Zahlen:

Kohlenstoff	57,7
Wasserstoff	5,6
Sauerstoff	36,7
	100,0

woraus sich das Aequivalentverhältniss $C_{21}H_{12}O_{10}$ berechnen lässt. Durch Behandlung mit Säuren spaltet sich das Phloridzin in Phloretin und Glucose; die Menge der letzteren wurde zu 41,3 Proc. bestimmt. Diese Menge von Glucose enthält 16,5 Proc. Kohlenstoff, und entspricht 12 Aeq. Kohlenstoff (nach der Formel der Glucose $C_{12}H_{12}O_{12}$). Die 57,7 Procent Kohlenstoff des Phloridzins entsprechen hiernach $\frac{12}{16,5} \times 57,7 = 42$ Aeq. Kohlenstoff. Berechnet man hiernach das Verhältniss der Elementar-Aequivalente auf 42 Aeq. Kohlenstoff, so erhält man die Formel des Phloridzins:

Kohlenstoff	$\frac{57,7}{6} = 9,61$	42
Wasserstoff	$\frac{5,6}{1} = 5,6$	24,4
Sauerstoff	$\frac{36,7}{8} = 4,59$	20,0

Die Formel des Phloridzins ist hiernach $C_{42}H_{24}O_{20}$.

Bei flüchtigen Körpern ist die Bestimmung der Dampfdichte (des specifischen Gewichts des Dampfes) ein werthvolles Mittel zur Controle der Formel; insofern die Dampfdichte, mit der Summe der Gewichte der Bestandtheile (als Gase gedacht) verglichen, ein einfaches Verhältniss zeigen muss. Gewöhnlich stehen beide in dem Verhältniss von 1 : 4, öfters in dem Verhältniss von 1 : 2, selten im Verhältniss von 1 : 3. Andere Verhältnisse kommen nicht vor.

Die Analyse des Furfurols ergab das Verhältniss der Aequivalente $C_5H_2O_2$. Die Dampfdichte wurde durch den Versuch gleich 3,375 bestimmt. Bei der Berechnung der Summe der Gewichte, welche die Bestandtheile der Formel $C_5H_2O_2$ im gasförmigen Zustande liefern, findet man:

5 Vol. Kohlenstoffdampf, entsprechend 5 Aeq., wiegen	5 × 0,830 = 4,150
4 Vol. Wasserstoffgas, entsprechend 2 Aeq., wiegen	4 × 0,069 = 0,276
2 Vol. Sauerstoffgas, entsprechend 2 Aeq., wiegen	2 × 1,106 = 2,212
Summe der Gewichte	= 6,638

Die Summe 6,638 steht zu der gefundenen Dampfdichte 3,375 nahezu in dem Verhältniss von 2 : 1 (genauer 1,97 : 1), was als ein Beweis angesehen werden kann, dass das durch die Analyse gefundene Aequivalentverhältniss $C_5H_2O_2$ richtig ist. Dagegen bleibt es unentschieden, ob das Molekül des Furfurols nicht etwa durch die Formel $C_{10}H_4O_4$ ausgedrückt sei, wonach das Verdichtungsverhältniss 4 : 1 betragen würde. Einige Chemiker (z. B. Gerhardt) schreiben jedoch die Formeln aller Verbindungen (mit seltenen Ausnahmen) in der Weise, dass ihnen eine Condensation auf 4 Volumina zukommt. *(J. L.) A. S.*

Analyse, thermometrische. Es ist begreiflich, dass man bei Körpern, welche sich unter Entwickelung oder unter Verschluckung von Wärme in Wasser oder einer anderen Flüssigkeit lösen, die Temperatur als Maassstab zur Bestimmung der Quantität benutzen kann; und dass man ebenso in Salzlösungen aus dem Gewicht des Lösungsmittels und der Temperatur, bei welcher die Krystallisation oder Abscheidung des Salzes beginnt, auf die Menge des gelösten Salzes schliessen kann. Man kann endlich auch wohl von der Thatsache Gebrauch machen, dass zuweilen ähnliche Körper bei Einwirkung eines dritten Körpers verschiedene Mengen Wärme entwickeln. Es ist aber auch klar, dass diese Art der Analyse, die man als thermometrische bezeichnen kann, sehr unzuverlässig ist, indem ja kleine Umstände, wie Schnelligkeit der Reaction, Grösse und Masse der anzuwendenden Gefässe und andere kleine Momente wesentliche Veränderungen hervorzubringen im Stande sind, und es wird deshalb selten von derselben Gebrauch gemacht werden.

Eine solche thermometrische Bestimmungsmethode ist in Oesterreich zur Prüfung des gewöhnlichen Salpeters auf seine Reinheit eingeführt, indem man die Temperatur bestimmt, bei welcher die Lösung einer bestimmten Menge Salz in Wasser zu krystallisiren beginnt (s. Salpeter).

Gay-Lussac [1]) hat diese Methode vorgeschlagen zur Untersuchung eines Gemenges von zwei Salzen, welche bei ihrer Lösung in Wasser die Temperatur in sehr ungleichem Grade erniedrigen; man erhält hier allerdings schnell ein Resultat, aber auch nur annähernd genau; für manche Fälle freilich mag es genügen. Er hat diese thermometrische Analyse zunächst auf Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium angewandt.

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XII, p. 14; T. XXXIX, p. 356.

Der Erfahrungssatz, von welchem er hierbei ausgeht, ist folgender: 50 Grm. Chlorkalium bewirken bei Lösung in 200 Grm. Wasser, welche in einem Glase von 185 Grm. Gewicht und 320 Grm. Wasser Rauminhalt befindlich sind, eine Temperaturerniedrigung von 11,4° C. — Die nämliche Quantität Chlornatrium bringt unter denselben Umständen nur eine Erniedrigung von 1,9° C. hervor.

Hiernach lässt sich nun die Temperaturerniedrigung, die ein Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium bei Lösung in der angegebenen Menge Wasser bewirkt, mit einer für praktische Zwecke hinreichenden Genauigkeit auf folgende Weise berechnen. Es sei die Menge des Chlorkaliums in 50 Gewichtstheilen des Gemisches $= x$, also die des Chlornatriums $= 50 - x$. Dann ist die Temperaturerniedrigung erzeugt durch x Theile Chlorkalium $= \frac{11,4 \, . \, x}{50}$; und die erzeugt durch $50 - x$ Gewichtstheile Chlornatrium $= \frac{1,9 \, (50 - x)}{50}$. Die beobachtete Temperaturerniedrigung, die mit t bezeichnet sein mag, ist die Summe dieser beiden Grössen; folglich:

$$t = \frac{11,4 \, . \, x}{50} + \frac{1,9 \, (50 - x)}{50}.$$

Und hieraus ergiebt sich die Menge des Chlorkaliums x in 50 Thln. eines Gemisches:

$$x = 50 \, . \left(\frac{t - 1,9}{11,4 - 1,9}\right) = \frac{50 t - 95}{9,5}.$$

Um der jedesmaligen Rechnung überhoben zu sein, hat Gay-Lussac nach dieser Formel eine Tafel ausgearbeitet, die von Zehntel- zu Zehntel-

Temperaturerniedrigung.	Chlorkalium	Temperaturerniedrigung.	Chlorkalium.	Temperaturerniedrigung.	Chlorkalium.	Temperaturerniedrigung.	Chlorkalium.
1,9° C.	0,00	4,3° C.	25,26	6,7° C.	50,57	9,1° C.	75,79
2,0	1,05	4,4	26,31	6,8	51,58	9,2	76,84
2,1	2,10	4,5	27,37	6,9	52,63	9,3	77,89
2,2	3,16	4,6	28,42	7,0	53,68	9,4	78,95
2,3	4,21	4,7	29,47	7,1	54,74	9,5	80,00
2,4	5,26	4,8	30,53	7,2	55,79	9,6	81,05
2,5	6,31	4,9	31,58	7,3	56,84	9,7	82,10
2,6	7,37	5,0	32,63	7,4	57,89	9,8	83,16
2,7	8,42	5,1	33,68	7,5	58,95	9,9	84,21
2,8	9,47	5,2	34,74	7,6	60,00	10,0	85,26
2,9	10,53	5,3	35,79	7,7	61,05	10,1	86,31
3,0	11,58	5,4	36,84	7,8	62,10	10,2	87,37
3,1	12,63	5,5	37,89	7,9	63,16	10,3	88,42
3,2	13,68	5,6	38,95	8,0	64,21	10,4	89,47
3,3	14,74	5,7	40,00	8,1	65,26	10,5	90,53
3,4	15,79	5,8	41,05	8,2	66,31	10,6	91,58
3,5	16,84	5,9	42,10	8,3	67,37	10,7	92,63
3,6	17,89	6,0	43,16	8,4	68,42	10,8	93,68
3,7	18,95	6,1	44,21	8,5	69,47	10,9	94,74
3,8	20,00	6,2	45,26	8,6	70,53	11,0	95,79
3,9	21,05	6,3	46,31	8,7	71,58	11,1	96,84
4,0	22,10	6,4	47,37	8,8	72,63	11,2	97,89
4,1	23,16	6,5	48,42	8,9	73,68	11,3	98,95
4,2	24,21	6,6	49,47	9,0	74,74	11,4	100,00

Grad für jede zwischen 1,9° und 11,4° C. beobachtete Temperaturdepression sogleich den Gehalt des Gemisches an Chlorkalium in Procenten angiebt (s. S. 893).

Diese berechneten Werthe weichen, nach Gay-Lussac's Angabe, niemals über ein Hundertel von einander ab, doch ist wohl zu bemerken, dass sie nur gültig sind für die vorhin angeführten Umstände, d. h. nur für den Fall, dass man 50 Grm. des Gemisches in 200 Grm. Wasser, enthalten in einem Glasgefässe von dem angegebenen Gewicht und Rauminhalt, auflöst. Selbst wenn man auch das Salzgemisch und das Wasser in der angegebenen Menge anwendete, das Glasgefäss aber von anderer Grösse und anderem Gewichte nähme, würde die Temperaturerniedrigung eine andere werden, als sie in der Tafel aufgeführt ist. Die Temperatur des Wassers, worin man das Gemisch auflöst, ist auch nicht ohne Einfluss; Gay-Lussac nimmt sie immer = 20,4° C.

Ueberhaupt wird zu dieser Untersuchung erfordert: 1) dass man ein sehr empfindliches Thermometer habe, woran noch Zehntel-Grade mit Leichtigkeit abzulesen sind; 2) dass man das Gemisch von beiden Chloriden sehr fein pulvere, damit es sich möglichst rasch in Wasser löse; 3) dass man das Glasgefäss nur am Halse anfasse, damit die Wärme der Hand nicht auf die Temperatur des Wassers einwirke.

Das Verfahren ist dann folgendes. In einem Glaskolben von 185 Grm. Gewicht und 320 Cub.-Cent. Rauminhalt wäge man 200 Grm. Wasser ab, setze das Thermometer hinein, und gebe dem Ganzen genau die Temperatur 20,4° C. Hierauf schütte man 50 Grm. des wohl getrockneten und fein gepulverten Gemisches der Chloride hinein, schwenke das Gefäss, am Halse gehalten, rasch herum und beobachte das Thermometer. Wenn das Gemisch gelöst ist und das Thermometer seinen tiefsten Punkt erreicht hat, ist die Beobachtung beendigt. Wäre das Thermometer bis auf 12,8° C. gesunken, so würde die Temperaturerniedrigung 20,4° — 12,8° = 7,6° C. nach obiger Tafel anzeigen, dass 60 Proc. Chlorkalium, also 40 Proc. Chlornatrium, im Gemenge enthalten wären.

Zur Anstellung eines Versuches sind im Ganzen kaum 10 Minuten Zeit erforderlich; das Verfahren eignet sich daher wohl für manche praktische Zwecke, so besonders für Untersuchung von unreinem Chlorkalium z. B. bei der Fabrikation von Alaun oder Salpeter.

Die Methode lässt sich natürlich wie bei Chlorkalium und Chlornatrium auch bei anderen Salzgemengen anwenden, welche beim Lösen eine so ungleiche Temperaturerniedrigung hervorbringen; selbstverständlich lässt es sich auch bei solchen anwenden, welche sich unter Temperaturerhöhung in Wasser lösen. Black [1]) hat vorgeschlagen, die Wärme, welche sich beim Mischen von Weingeist mit Wasser entwickelt, als alkoholometrisches Mittel anzuwenden; wir haben für diesen Zweck jedenfalls bessere Mittel.

Maumené [2]) hat durch Versuche gezeigt, dass der Grad der Erwärmung, welche beim Mischen der fetten Oele mit concentrirter Schwefelsäure stattfindet, bei verschiedenen Oelen ungleich ist, und daher zum Unterscheiden derselben, namentlich der trocknenden und

---

[1]) Thomson, Records of General Science Decbr. 1836. — [2]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXV, p. 572.

nicht trocknenden Oele, benutzt werden kann. Nach seiner Angabe erwärmen sich 50 Grm. Olivenöl beim Mischen mit 10 Cubikcentimeter Schwefelsäure von 60° Baumé von 25° auf 67°, also um 42° C. 50 Grm. Mohnöl mit derselben Menge Schwefelsäure gemengt, erwärmten sich dagegen von 26° auf 100°, also um 74° C.

Nach Versuchen von Faisst und Knauss [1]) stellt sich beim Mischen von 15 Grm. fettem Oel mit 5 Grm. Einfach-Schwefelsäurehydrat (durch Kochen vom überschüssigen Wasser befreit) folgende Temperaturerhöhung ein:

Olivenöl	von 16°	auf 54°,	also um 38° C.
Mandelöl	von 12°	auf 52°,	also um 40° C.
Rüböl	von 14°	auf 69°,	also um 55° C.
Mohnöl	von 17°	auf 87°,	also um 70° C.

Beim Leinöl war die Temperaturerhöhung mehr als 100° C., aber wegen der dabei sogleich eintretenden Zersetzung nicht constant; wandte man auf 15 Grm. Oel 7,5 Grm. 90procentiges Schwefelsäurehydrat an, so zeigten sich folgende Temperaturerhöhungen:

Olivenöl	von 12°	auf 40°,	also um 28° C.
Rüböl	von 17°	auf 54°,	also um 37° C.
Leinöl	von 16°	auf 91°,	also um 75° C.

Gemenge von Olivenöl und Mohnöl, Leinöl und Rüböl oder Baumöl erwärmten sich genau dem arithmetischen Mittel entsprechend. Danach könnte diese Untersuchungsmethode hier in Ermangelung einer besseren wohl Anwendung finden, doch erfordert sie, dass man immer in genau gleicher Weise operirt, dass man namentlich auch Gläser von derselben Grösse und Stärke anwendet; es wäre aber auch zu ermitteln, ob z. B. verschiedene Sorten Leinöl, frisch gepresstes, altes u. s. w., sich in Bezug auf Temperaturerhöhung ganz gleich verhalten. *(P.) Fe.*

Analyse, volumetrische, für feste und tropfbarflüssige Körper, Titrirverfahren, Analytische Titrirmethode. Man begreift unter diesem Namen eine gewisse Zahl quantitativer Bestimmungsmethoden auf nassem Wege, denen, im Gegensatz zur Gewichtsanalyse, der Gedanke zu Grunde liegt, nicht den zu bestimmenden Körper in irgend einer Form, sondern das zu seiner Bestimmung erforderliche Reagens zu wägen. Ihre Benennung verdanken sie dem Umstande, dass diese Reagentien nicht in fester Form, sondern in Lösungen von bekanntem Gehalt (*Titre*) angewandt werden und an die Stelle der Wägung mithin eine Messung des verbrauchten Volumens tritt. Während also die Gewichtsanalyse z. B. den Chlorgehalt einer Substanz durch Fällen einer gewogenen Menge derselben mit überschüssigem salpetersaurem Silber und Wägen des gewaschenen, getrockneten und geschmolzenen Chlorsilbers ermittelt, misst die volumetrische Analyse das zu derselben Fällung genau hinreichende Volumen einer Silberlösung von bekanntem Gehalt, einer titrirten Lösung. Sie darf deshalb den Punkt der vollendeten Reaction, wenn nicht absichtlich, nicht überschreiten und stützt sich zu seiner Erkennung im Allgemeinen auf eine in der Flüssigkeit unzweideutig bemerkbare Erscheinung, entweder das Auftreten, Verschwinden oder die Aenderung einer Färbung, die Beendigung oder den Beginn einer Fällung,

[1]) Polytechn. Journ. Bd. CXXXIX, S. 58.

gleichgültig übrigens, ob diese Endreactionen durch die auf einander einwirkenden Körper selbst, oder durch andere, zu diesem Zwecke zugesetzte, hervorgerufen werden.

Entsprungen sind die volumetrischen Methoden dem Bedürfnisse der Technik, den Werth gewisser Producte rasch, selbst wenn nur annähernd richtig, ermitteln zu können, ohne dazu besonderer Kenntnisse zu bedürfen. Descroizilles bestimmte zu Ende des vorigen Jahrhunderts den relativen Werth verschiedener Chlorkalksorten, indem er das Volumen ermittelte, das von ihrer in einem bestimmten Verhältniss bereiteten Lösung erfordert wurde, um ein constantes Maass von Indigolösung zu entfärben. Vauquelin bestimmte den Werth der Potasche und Soda, indem er die zu ihrer Sättigung erforderliche Menge einer Salpetersäure von bekannter Stärke wog. Descroizilles gab 1806 diesem Verfahren eine leichtere Ausführbarkeit, indem er das zur Sättigung erforderliche Volumen einer verdünnten Schwefelsäure mass. Gay-Lussac modificirte 1824 das chlorometrische Verfahren Descroizilles', indem er unter Beibehaltung der Indiglösung als Maassflüssigkeit deren Werth durch das zur Entfärbung nöthige Volumen von gasförmigem Chlor ermittelte und auf diesem Wege den absoluten Werth des Chlorkalks bestimmte. Er gab ferner dem alkalimetrischen Verfahren von Descroizilles durch Berichtigung einiger demselben zu Grunde liegenden Voraussetzungen und durch zweckmässigere Einrichtung der Maassgefässe eine grössere Präcision und benutzte 1829 das Verhalten der Borsäure zu Lackmus, um auch den Borax volumetrisch zu prüfen. — Nachdem der Antheil, den derselbe Chemiker an den Arbeiten einer von der französischen Regierung zur Beseitigung der fehlerhaften Bestimmung des Silbers ernannten Commission genommen, zur Veröffentlichung seiner vortrefflichen Silberbestimmung auf nassem Wege geführt hatte, gelang es den fortgesetzten Bemühungen desselben, an die Stelle des von ihm modificirten Descroizilles'schen chlorometrischen Verfahrens, sowie der von Balland von Toul 1829 und von Marozeau 1831 vorgeschlagenen Methoden, 1835 drei neue zu setzen, die sich zum Theil bis auf die neueste Zeit im Gebrauch erhalten haben und an die sich noch das weitere Interesse knüpft, dass er sie zur Prüfung des Braunsteins anwenden lehrte.

Dupasquier beschrieb 1840 ein Verfahren zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs, Barreswill gab 1844 ein solches zur Bestimmung des Zuckers an. Pelouze erdachte 1846, von den Bedürfnissen der Pariser Münze gedrängt, eine Methode zur raschen und genauen Bestimmung des Kupfers und gab hierdurch der Thätigkeit der Chemiker auf diesem Felde einen neuen Impuls. Noch in demselben Jahre wurden volumetrische Methoden zur Bestimmung des Zinns von Cottereau und von Gaultier de Claubry, zu der des Bleies von Domonte, zur Bestimmung des Eisens von Levol und von Marguerite beschrieben.

Mit dem Bestreben, scharfe und somit auch für wissenschaftliche Zwecke brauchbare Resultate auf diesem Wege zu erreichen, verband sich jetzt das andere, einige genaue Methoden auf eine grössere Reihe von Körpern anzuwenden. Hierzu boten die in der Silberbestimmung Gay-Lussac's angewandte Idee des Zurücktitrirens und der von demselben bei der Prüfung des Braunsteins vorgeschlagene indirecte Weg die Mittel, die schon 1846 von Bineau, und 1847 von Peligot zu einer Modification der Will-Varrentrapp'schen Methode der Stick-

stoffbestimmung, und von Pelouze 1847 zur Bestimmung der Salpetersäure mit Erfolg benutzt worden sind.

Auf diese Weise wurde der Weg zu allgemeineren Methoden angebahnt, die auf dem folgenden Princip beruhen: wenn zwei Körper nach bekannten Verhältnissen auf einander einwirken und der Punkt der beendigten Reaction sich mit Sicherheit erkennen lässt, so kann ein dritter Körper, der für sich oder durch seine Zersetzungsproducte einen der beiden ersten in einem bekannten Verhältniss fällt, sättigt oder zersetzt, ohne irgend eine sichere Endreaction zu geben, durch Ermittelung der Menge des Reagens, das er gefällt, gesättigt oder zersetzt hat, bestimmt werden.

Es würde zu weit führen, die ausgedehntere Anwendung, welche schon früher bekannte Methoden nach diesem Princip gefunden haben, sowie die zahlreichen Methoden, welche in der neuesten Zeit beschrieben worden sind, hier einzeln aufzuzählen; aber der Einfluss muss hervorgehoben werden, den Bunsen [1]) 1853 mit seinem an Schärfe von keiner gewichtsanalytischen Bestimmung übertroffenen, auf eine grosse Reihe von Körpern anwendbaren jodometrischen Verfahren auf die weitere Ausbildung der volumetrischen Analyse geübt hat. Mohr, dem man neben vielen genauen Methoden die kritische Prüfung des vorhandenen reichen Materials verdankt, hat auch der Verbesserung der Apparate grosse und mit Erfolg gekrönte Sorgfalt gewidmet.

Sind auch in dem Vorhergehenden aus der grossen Zahl von Forschern, die sich durch Mittheilung von Methoden verdient gemacht haben, nur wenige erwähnt, so wird das Gesagte doch hinreichen, den Entwickelungsgang zu bezeichnen, den dieser in vollem Aufblühen begriffene Zweig der Analyse genommen hat. Von ausgedehnter und nützlicher Anwendung in Künsten und Gewerben, hat die volumetrische Analyse durch vervollkommnete Methoden und Apparate auch zur Bestimmung vieler Körper in rein wissenschaftlichen Untersuchungen das Bürgerrecht erworben. Aber noch sind diese Anwendungen vereinzelt und bilden, obgleich zur Ergänzung oder Controlirung der Gewichtsanalyse wohl geeignet, kein systematisches Ganze, das der letzteren entgegengesetzt werden könnte. Und wenn auch, wie nicht zu bezweifeln, die volumetrische Analyse in der Folge eine noch grössere Bedeutung gewinnt, so steht doch nicht zu erwarten, dass sie die Gewichtsanalyse, welche den Vortheil bietet, in der Hand des Arbeiters ein Product zu lassen, dessen Reinheit geprüft werden kann, je ganz verdrängen wird.

Eine Zusammenstellung der volumetrischen Methoden ist zuerst von Schwarz [2]) gegeben worden. Mit grosser Ausführlichkeit behandelt denselben Gegenstand das neueste Werk von Mohr [3]).

Die quantitative Analyse umfasst die exacte Scheidung der Bestandtheile einer Verbindung oder eines Gemenges und ihre Ueberführung in wägbare Form; sie setzt die Kenntniss der qualitativen Zusammensetzung der zu untersuchenden Substanz voraus. Die volumetrische Analyse hat als eine blosse Modification der Gewichtsbestimmung keine

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVI, S. 265. — [2]) Schwarz, Praktische Anleitung zu Maassanalysen, Aufl. I. u. II. Braunschweig 1849 u. 1853. — [3]) F. Mohr, Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode. I. Abtheilung, Braunschweig 1855; II. Abtheilung, 1. Lieferung, Braunschweig 1856.

besondere Methoden zur Scheidung, sondern ist, wenn eine solche vorgenommen werden muss, auf die der quantitativen Analyse angewiesen. Darin liegt aber ihr Vorzug, dass sie in den meisten Fällen die Scheidung als überflüssig umgeht und diesen oder jenen Bestandtheil bei gleichzeitiger Gegenwart anderer, sobald diese nicht durch ein ähnliches Verhalten stören, bestimmt.

Auf dem Princip beruhend, nur die zur Fällung, Sättigung oder Zersetzung u. s. w. eines Körpers genau erforderliche Menge von Reagens anzuwenden und daraus die Menge des ersteren zu berechnen, sind alle volumetrische Methoden streng genommen indirecte; sie sind von dem Gange der Gewichtsanalyse nicht immer nothwendig verschieden und weichen davon in manchen Fällen nur durch die Art der Wägung ab (Fällung des Chlors durch Silberlösung); öfter jedoch sind sie auf Reactionen gegründet, welche jene nicht anwendet. Es liegt auf der Hand, dass ein volumetrisches Verfahren, um in der Technik mit Nutzen anwendbar zu sein, einer anderen als empirischen Begründung nicht bedarf. Eine solche empirische Methode vergleicht die Wirkung einer unreinen Substanz auf gewisse Reagentien mit der, welche die reine oder auch eine willkürlich als Norm gewählte unter denselben Gewichte zeigt. Die Resultate sind im letzteren Falle bloss relativ (Indigprobe). — Aber zu wissenschaftlichen Zwecken anwendbare Methoden müssen auf einer theoretischen Grundlage ruhen und daher der Anforderung Genüge leisten, dass die Einwirkung der einander entgegengesetzten Körper nach constanten proportionalen Verhältnissen stattfinde, die sich durch eine Zersetzungsgleichung ausdrücken lassen. Ihre Genauigkeit ist abhängig von der Sicherheit, mit der die Beendigung des Versuchs erkannt wird, und von der Abwesenheit störender Nebeneinflüsse, durch Verdünnung, freie Säure u. s. w. bedingt, deren Kenntniss deshalb erforderlich ist. Einen wirklichen Gewinn bieten sie aber nur dann, wenn sie in kürzerer Zeit und auf einfacherem Wege zu Resultaten führen, die denen der Gewichtsanalyse an Genauigkeit nicht nachstehen.

Schwarz hat die volumetrischen Analysen, nach dem dabei stattfindenden Vorgang, in Sättigungs-, Oxydations- und Fällungsanalysen unterschieden, und man hat diese Eintheilung beibehalten, obwohl sie streng genommen nicht alle Fälle umfasst. Von einem allgemeineren Gesichtspunkte betrachtet, sind die volumetrischen Methoden entweder directe oder indirecte. Entweder ermitteln sie nämlich die Menge des Reagens, das zur unmittelbaren Sättigung oder Zersetzung eines Körpers erfordert wird, oder sie beruhen darauf, einem Körper, der einer directen Bestimmung nicht zugänglich ist, durch einen Zersetzungsprocess eine äquivalente Menge eines volumetrisch bestimmbaren zu substituiren und das Reagens auf diesen einwirken zu lassen.

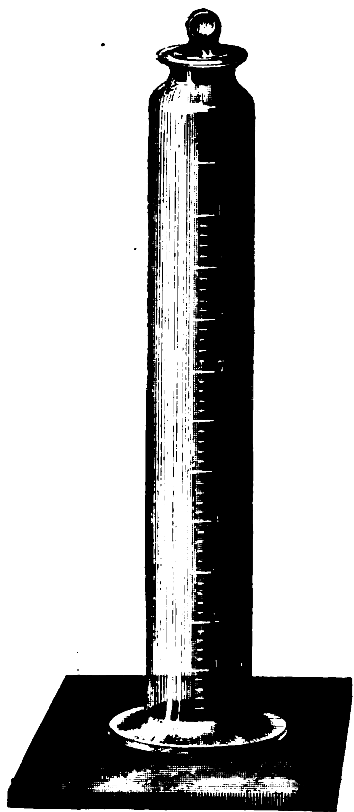
Beide Methoden können in vielen Fällen so abgeändert werden, dass man eine bekannte Menge eines volumetrisch bestimmbaren Körpers durch den zu bestimmenden nur zum Theil zersetzt und den nicht zersetzten Antheil, also den Rest des ersteren, ermittelt. Diese Bestimmungsweise hat man als Restmethode bezeichnet.

Bei Ausführung volumetrischer Analysen sind Gefässe, die ein genaues Messen, und solche, die zugleich ein tropfenweises Ausgiessen der Flüssigkeiten gestatten, das wesentlichste Hülfsmittel. Das französische

Hohlmaass verdankt seine allgemeine Anwendung zur Graduirung derselben dem Umstande, dass die Volumetrie von Frankreich ausging, sowie dem verbreiteten Gebrauche des damit in engem Zusammenhang stehenden metrischen (Gramm-) Gewichtes zur Analyse und der daraus hervorgehenden Einfachheit der Berechnungen. Die in der Volumetrie benutzten Einheiten sind das Cubikcentimeter, gewöhnlich mit CC. bezeichnet, und das Liter, 1000 CC. enthaltend (s. die Art. Gewichte; Maasse).

Zum Abmessen grösserer Flüssigkeitsvolume dienen Cylinder oder Flaschen. Die Cylinder, auf breiter und ebener Basis ruhend, sind an dem offenen Ende entweder mit einem Ausguss versehen, oder abgeschliffen und mittelst einer Glasplatte verschliessbar; noch bequemer sind sie zum Mischen gemessener Flüssigkeitsvolume, wenn sie einen eingeschliffenen Stöpsel haben (Fig. 96). Von 1000 CC., 500 CC. oder noch geringerem Gehalt, tragen sie auf ihrer Aussenseite eine Eintheilung in je 10 oder 5 oder auch einzelne Cubikcentimeter.

Fig. 96.



Die zur Darstellung der Normalflüssigkeiten benutzten Flaschen können eine beliebige Form haben. Je nach Bedürfniss ein oder mehrere Liter fassend, werden sie zweckmässig so gewählt, dass ihr ganzer gemessener Inhalt sie bis in den cylindrischen, nicht zu weiten Theil des Halses erfüllt. Diese Linie ist an der Aussenseite durch einen Diamantstrich bezeichnet.

Die Bürette (Tropfglas), welche bei der Ausführung der Versuche zum Abmessen und Austropfen der Lösungen dient, besteht in der ursprünglichen Gay-Lussac'schen Form (Fig. 97 a. f. S.) aus einer cylindrischen Glasröhre, die an ihrem unteren geschlossenen Ende mit einer seitlich angelötheten, engeren Röhre verbunden ist, welche mit der ersten parallel aufsteigt, am oberen Ende zum Ausgiessen umgebogen und an der Mündung etwas verengert ist. Um die Zerbrechlichkeit dieser Ausgussröhre zu verringern, schiebt man zwischen dieselbe und den Körper der Bürette an einer oder mehreren Stellen Korkstückchen oder Wachs und umbindet daselbst mit einem Faden. Gewöhnlich sind die Büretten in halbe Cubikcentimeter getheilt; da bei dem ursprünglichen alkalimetrischen Verfahren dies Volum als Einheit (Grad) angenommen war, so findet man noch häufig 50 CC. mit der Zahl 100 bezeichnet. Wesentlich ist bei der Gay-Lussac'schen Bürette, dass der Nullstrich der Theilung tiefer liegt als die Ausguss-

öffnung. — Mohr befestigt diese Bürette zum Gebrauche in einem hölzernen ausgedrehten Fusse (Fig. 98) und verschliesst die Oeffnung mit einem durchbohrten Kork, der den kurzen Schenkel einer rechtwinklig gebogenen Glasröhre mit etwa 250mm langem horizontalem Schenkel luftdicht aufnimmt. Das Ausfliessen lässt sich dann durch Einblasen in diese Röhre hervorrufen und reguliren.

Modificationen, die man mit diesem Instrumente vorgenommen hat, sind weniger in Gebrauch gezogen worden, als die ursprüngliche Vorrichtung selbst. Man hat die Ausgussröhre, statt sie anzulöthen, mit dem ausgezogenen unteren Theil der Bürette durch eine Kautschukröhre verbunden (Fig. 99), oder in den Hals derselben eingelöthet, oder ganz frei hineingestellt (Fig. 100). Eine von Kersting angegebene Form (Fig. 101) besteht in einer cylindrischen Röhre, an deren offenes Ende unter einem stumpfen Winkel ein bauchig erweiterter Theil angesetzt ist, in welchen bei gelindem Neigen die Flüssigkeit aus der Röhre eintritt und tropfenweise ausgegossen werden kann.

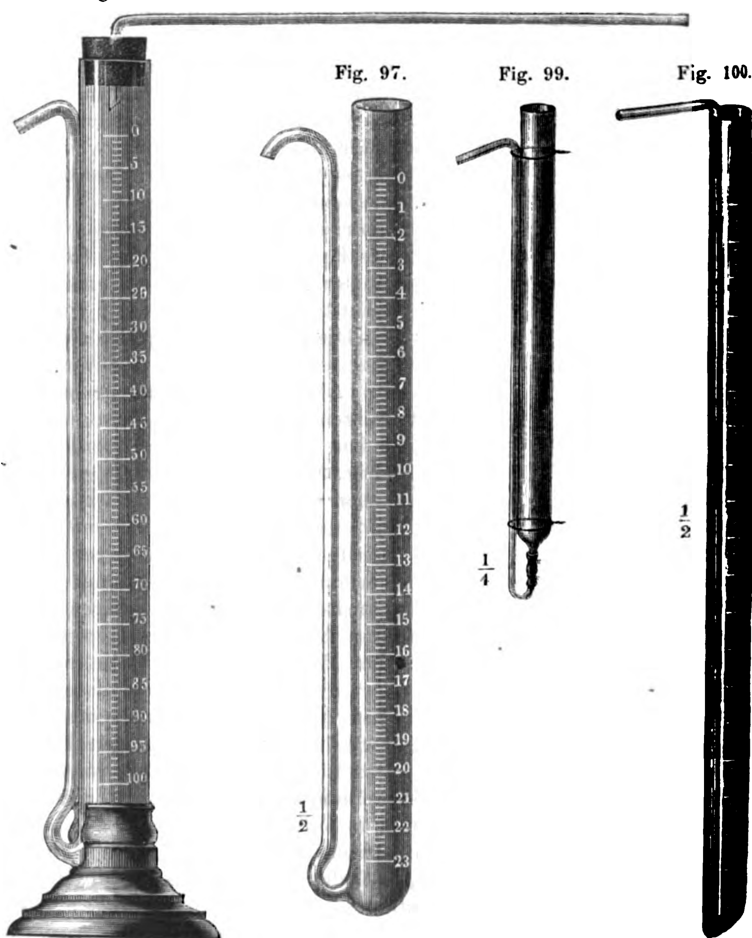


Fig. 98. Fig. 97. Fig. 99. Fig. 100.

Keine Empfehlung verdient die sogenannte englische Bürette (Fig. 102). Büretten ohne äussere Gussröhre lassen sich zum Gebrauch in einen

Fig. 101.

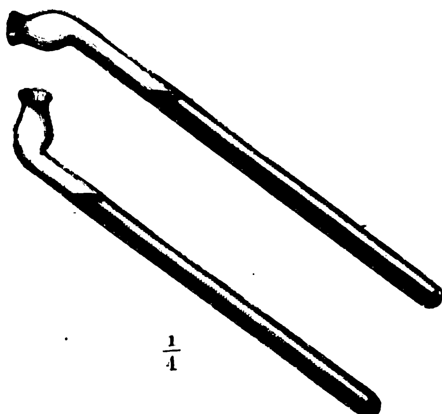
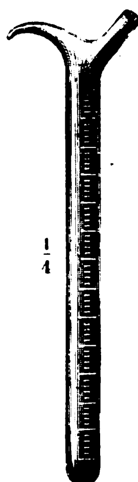


Fig. 102.



Retortenhalter oder eine andere passende Vorrichtung einspannen, die eine Achsenbewegung erlaubt; man vermeidet auf diese Weise die Erwärmung und Ausdehnung, welche die in der Bürette enthaltene Flüssigkeit beim Anfassen mit der Hand erleidet.

Wesentlich von den vorhergehenden verschieden ist die Stehbürette mit Glashahn. Sie besteht aus einer graduirten Glasröhre, an deren verjüngtes unteres Ende eine horizontal gebogene engere Röhre mit einem Glashahn angelöthet ist. Das ganze Instrument ist mit weichem Metalldraht an eine hölzerne Säule angeschnürt. An diese Bürette, die der Glashahn, der meistens keinen guten Verschluss gewährt, sehr vertheuert, schliesst sich die Quetschhahnbürette von Mohr an. Eine graduirte Röhre ist an ihrem unteren Ende durch ein etwa 25mm langes Kautschukrohr mit einem kleinen, in eine offene Spitze ausgezogenen Glasröhrchen verbunden. Der sogenannte Quetschhahn, eine von Mohr erdachte Messingklemme, deren kreisförmig gebogener Theil platt geschlagen ist, presst mit seinen im Zustande der Ruhe an einander federnden Schenkeln das Kautschukrohr zwischen Bürette und Abflussröhre zusammen und schliesst das gefüllte Instrument vollständig. Bei gelindem Druck auf die beiden Griffplättchen öffnen sich die beiden Schenkel und die Flüssigkeit tropft ab. Fig. 103 zeigt den geschlossenen und Fig. 104 den geöffneten Quetschhahn. Man kann demselben

Fig. 103.

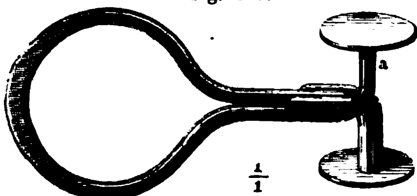
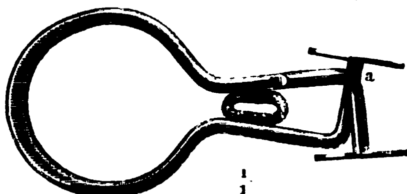


Fig. 104.



auch die Fig. 105 gezeichnete Form geben; die beiden an eine Holzplatte angeschraubten Backen sind auf der Schlussfläche halbrund gefeilt, um das Kautschukrohr nur in einer Linie zusammenzupressen. Der stielförmige Theil wird in eine, an einem Stativ auf und ab bewegliche Hülse eingeschoben. Mohr hat neuerdings die federnde Metallklemme durch elastische Bänder ersetzt (Fig. 106); man schiebt zwischen zwei etwa 90^{mm} lange Stücke einer flachen Thermometerröhre, die in ihrer Mitte unter einem stumpfen Winkel gebogen sind, ein Stückchen Kork von etwa $1\frac{1}{2}^{mm}$ Dicke, streift über beide Glasstäbe einen Abschnitt einer Kautschukröhre und bewerkstelligt, nachdem das Kautschukröhrchen der Bürette zwischen die beiden Glasstäbe eingeführt worden ist, durch einen über dieselben gestreiften zweiten Kautschukring den Schluss. Die Handhabung ist wie bei der Messingklemme; der Zerbrechlichkeit, woran dieser Apparat leidet, kann man begegnen, indem man die Glasstäbe durch solche von Horn ersetzt.

Fig. 105.

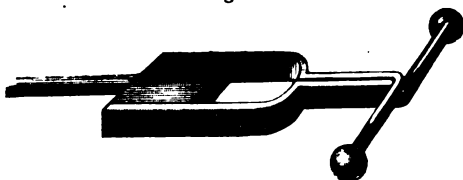


Fig. 106.

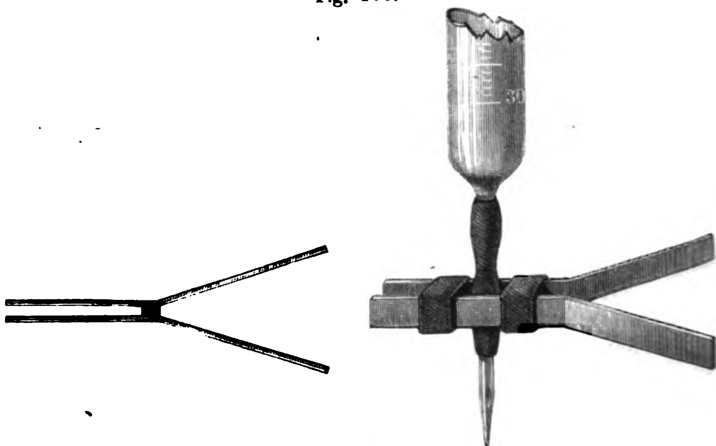


Fig. 107 zeigt den unteren Theil der Quetschhahnbürette. Um das Kautschukröhrchen gut auf derselben befestigen und durch kräftiges Ausfliessenlassen alle Luft austreiben zu können, darf das untere verjüngte Ende der Bürette nicht in eine Spitze auslaufen, sondern muss eine etwas erweiterte Mündung haben (Fig. 108). — Man kann diese Bürette beim Gebrauche in einen gewöhnlichen Retortenhalter senkrecht einspannen. Mohr benutzt zu demselben Zwecke das Stativ Fig. 109. Die auf einer Holz- oder Porcellanplatte von unten mit einer Schraubenmutter befestigte eiserne Säule trägt eine angelöthete oder durch eine Stellschraube befestigte Messingplatte, deren beide federnde Hälften zur Aufnahme der Bürette an ihrem vorderen Ende cylindrisch gebogen sind und in einer verticalen Spalte von einander entfernt bleiben. Mittelst der Schraube *b* können sie so angezogen werden, dass die Bürette

in jeder Höhe festgehalten ist. — Die Quetschhahnbürette wird in vielen Dimensionen angewandt. Zu Versuchen, bei denen ein bedeutendes

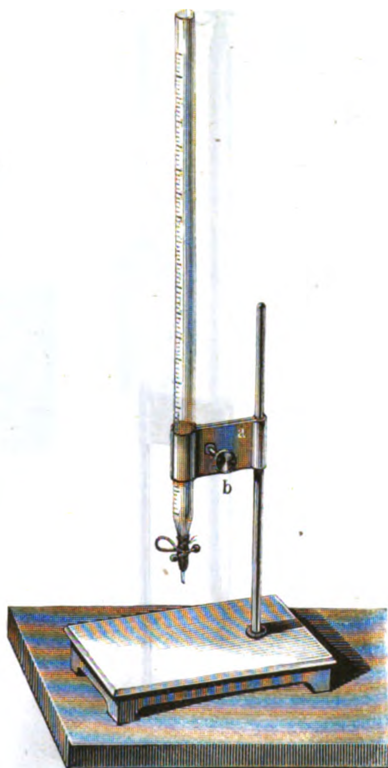
Fig. 108.



Fig. 107.



Fig. 109.

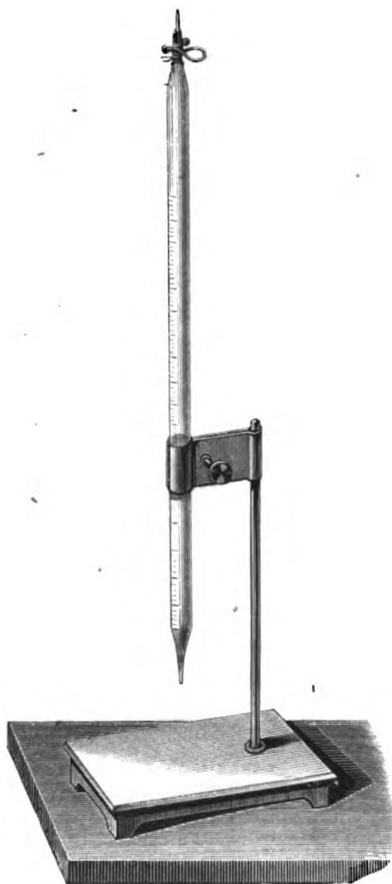


Volumen der Maassflüssigkeit erfordert wird, dienen solche von 100 CC. oder 60 CC. in $^1/_5$ CC. getheilt, zu feineren Versuchen 25 CC., bis 10 CC. fassende, die in $^1/_{10}$ CC. oder noch kleinere Volume getheilt sind.

Lösungen von übermangansaurem Kali können, da sie durch organische Körper zersetzt werden, nicht mit dieser Bürette gemessen werden. Man wendet hier die Gay-Lussac'sche Bürette an (s. S. 900) oder auch wohl eine Pipette, die (Fig. 110 s. f. S.) an ihrer oberen feineren Oeff-

nung durch einen Quetschahn geschlossen ist. Allein die bei dieser Zusammensetzung in der Röhre eingeschlossene Luft drängt bei Temperatur- oder Druckwechsel leicht Flüssigkeit heraus, ein Uebelstand, der um so fühlbarer wird, je weiter sich die Pipette leert, je näher also der Versuch dem Punkte kommt, bei welchem die grösste Vorsicht nöthig wird.

Fig. 110.



Zum Gebrauche füllt man die Gay-Lussac'sche Bürette durch Eingiessen, indem man zuletzt mit einer dünnen, zu einer feinen Spitze ausgezogenen Glasröhre Flüssigkeit zusetzt oder hinwegnimmt, bis der tiefste Punkt des Flüssigkeitsmeniscus den Nullstrich tangirt. Man hält dabei das Instrument zwischen Daumen und Zeigefinger schwebend, so dass der Nullstrich in der Höhe des Auges liegt, und visirt nach einer entfernten Horizontallinie. Die Erscheinung ist nur dann recht deutlich, wenn man vor einem hellen Hintergrunde beobachtet. Mohr empfiehlt deshalb, ein Stück schwarzes Glanzpapier auf weisses Zeichenpapier zu kleben und die dicht an die Bürette gehaltene weisse Fläche so als Hintergrund zu benutzen, dass die horizontale Berührungslinie von Weiss und Schwarz noch einige Millimeter unterhalb des Meniscus bleibt (Fig. 111). Dies gilt auch für das Ablesen des Volumens in Mess-Cylindern und -Fläschen. — Bei sattgefärbten Flüssigkeiten beobachtet man besser den obersten horizontalen Rand. Nach dem Ausgiessen kann das Volumen erst dann abgelesen werden, wenn die den Glaswandungen adhärirende Flüssigkeit abgeflossen und das Niveau constant geworden ist.

Die Quetschhahnbürette wird, nach der verticalen Einstellung, bis über den Nullpunkt gefüllt; dann treibt man durch kräftiges Oeffnen des Quetschhahns die Luft aus dem unteren Ansatze aus und lässt nun vorsichtig einzelne Tropfen abfliessen, bis der Nullstrich berührt wird.

Pipetten (Saugröhren) sind zum Abmessen kleiner Flüssigkeitsvolume geeignete Gefässe. Entweder sind sie bloss zum Abmessen eines Volumens bestimmt: Vollpipetten; oder sie erlauben das Abmessen eines beliebigen Volumens: Messpipetten.

Vollpipetten (Fig. 112) bestehen aus einer Glasröhre, welche am unteren Ende in eine Spitze ausgezogen und am oberen mit einer

angelötheten engeren Saugröhre versehen ist. Sie sind so gewählt, dass das Volumen, zu dessen Abmessung sie bestimmt sind, sie bis in

Fig. 111.

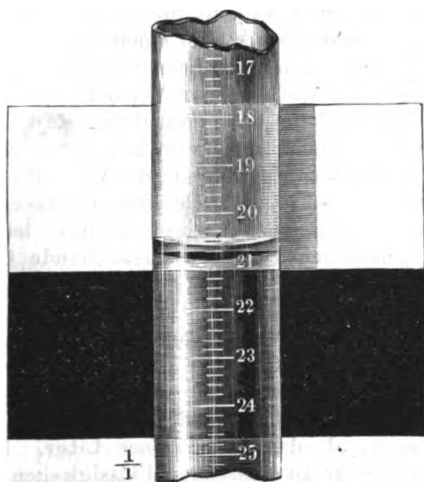
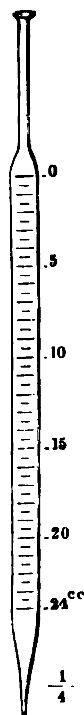


Fig. 112.



Fig. 113.



die enge Saugröhre anfüllt, und tragen an dieser Stelle einen Diamantstrich. Bei Vollpipetten von grösserer Capacität hat gewöhnlich die weitere Glasröhre einen so grossen Durchmesser, dass sie sich in keine Flasche einführen lassen. Diese sind deshalb zweckmässiger mit einer langen Tauchspitze versehen. Ganz grosse Vollpipetten werden mit kugelförmigem Behälter angefertigt. — Vollpipetten sind entweder so graduirt, dass sie das ganze Flüssigkeitsvolumen in einem Strahle ausfliessen lassen und der durch Adhäsion zurückbleibende Theil, der die Spitze erfüllt und sich darunter in einem Tropfen ansammelt, nicht dazu gehört (Abflusspipetten). Oder so, dass dies Volumen beim Abstreichen der Spitze an eine nasse Glaswand abfliesst (Abstrichpipetten). Hierauf hat man bei ihrem Gebrauche zu achten.

Messpipetten (Fig. 113) sind den vorhergehenden ähnlich, am unteren Ende immer in eine Spitze auslaufend aber mit einer Cubikcentimetertheilung versehen. Sie müssen so eng gewählt sein, dass die einzelnen Theilstriche nicht zu nahe an einander liegen. Mohr lässt sie auch am oberen Ende in eine Spitze ausmünden, weil eine enge Saugöffnung leichter mit dem Finger verschlossen werden kann. Beim Gebrauch taucht man die Pipetten in die abzumessende Flüssigkeit, lässt dieselbe durch vorsichtiges Saugen bis über den Nullstrich steigen, verschliesst die Saugöffnung sodann mit dem feuchten, aber nicht nassen, Finger und lässt, nachdem man sie in die Höhe des Au-

ges gehoben, durch gelindes Lüften des Fingers Flüssigkeit abtropfen, bis der Nullstrich oder der gewünschte Theilstrich erreicht ist.

Die Anwendung einer graduirten Bürette oder Pipette kann, wie dies vorgeschlagen worden ist, ganz umgangen werden, wenn man eine gewöhnliche, geräumige, nicht graduirte Pipette, die an ihrer Saugöffnung mit einem Quetschhahn verschlossen ist, an einem Stative befestigt und mit der Flüssigkeit, die in einem graduirten Cylinder genau gemessen ist, durch Einsaugen füllt. Nachdem der Versuch zu Ende geführt worden, wird der in der Pipette noch enthaltene Rest der Flüssigkeit wieder in den Cylinder entleert und hierin gemessen. Dies Verfahren leidet an dem schon erwähnten Uebelstande des Verschlusses von oben, und giebt ausserdem, da sich Zehntheile eines Cubikcentimeters an Cylindern nicht ablesen lassen, auch Verluste weniger leicht vermieden werden, keine für analytische Zwecke ausreichende Genauigkeit.

Gewöhnlich sind die beschriebenen Gefässe für die Temperatur von $+ 4^1/_3{}^0$ C. graduirt, weil ein Gramm Wasser von dieser Temperatur den Raum eines Cubikcentimeters erfüllt; Mohr zieht dagegen vor, sie für die Temperatur von $+ 17,5^0$ C. (14^0 R.) zu graduiren, und betrachtet deshalb das Volumen, welches 1000 Grm. destillirten Wassers von dieser Temperatur einnehmen, als das Maass eines Liter. Die Aenderungen des Volumens, welche die zu messenden Flüssigkeiten innerhalb der gewöhnlichen Temperaturschwankungen erleiden, können unberücksichtigt bleiben.

Man darf nicht unterlassen, die richtige Theilung der Gefässe vor ihrer Anwendung zu controliren, entweder indem man aus dem mit destillirtem Wasser gefüllten Gefässe gemessene Volume in ein verschliessbares Fläschchen ausfliessen lässt und wägt, oder indem man in die leeren Gefässe mittelst eines Normalmaasses gemessene kleine Volume einträgt und die Raumerfüllungen beobachtet. Man giebt dabei dem Wasser entweder die der Graduirung des Instrumentes entsprechende Temperatur oder man zieht die seiner Temperatur entsprechenden Aenderungen des Volumens in Rechnung.

Während für die zu gewichtsanalytischen Bestimmungen dienenden Reagentien in den meisten Fällen eine absolute Reinheit nicht erfordert wird, dient in jeder volumetrischen Methode ein reines Reagens insofern allen Bestimmungen zur Grundlage, als aus dem zur Fällung, Zersetzung u. s. w. erforderlichen Gewichte desselben das des zu bestimmenden Körpers berechnet wird. Enthält dasselbe fremde Bestandtheile oder weicht es in seiner Zusammensetzung (im Wassergehalt u. s. w.) von der bei der Berechnung vorausgesetzten Zusammensetzung ab, so werden selbstverständlich alle damit ausgeführten Bestimmungen fehlerhaft. —

Diejenigen Reagentien, für deren constante Zusammensetzung die physikalischen Eigenschaften hinreichende Bürgschaft bieten, werden, wenn eine qualitative Prüfung die Abwesenheit fremder Stoffe nachgewiesen hat und sie sich mit Sicherheit abwägen lassen, unmittelbar als volumetrische Maasse benutzt; man hat sie als Urmaasse bezeichnet.

Solche Reagentien dagegen, deren Reindarstellung mit Schwierigkeiten verknüpft ist, deren Zusammensetzung (Wassergehalt) wechselt, oder die eine sichere Wägung entweder nicht gestatten, oder diese,

weil leicht zersetzbar, illusorisch machen, bedürfen vor ihrer Anwendung einer Prüfung mittelst eines Urmaasses.

Die Lösungen dieser Reagentien, in einem bestimmten Volumen ein bekanntes Gewicht derselben enthaltend, nennt man:

Normale oder titrirte Lösungen; Maass- oder Probe-Flüssigkeiten.

Da alle mit einer solchen Flüssigkeit ausgeführten Bestimmungen, bei pünktlicher Arbeit, nur so richtig sind als die normale Lösung selbst, so ist auf ihre Darstellung und Controlirung die grösste Sorgfalt zu verwenden. Je nach der Natur des zu lösenden Reagens können dabei drei Fälle stattfinden.

1) Wenn dasselbe vollkommen rein erhalten und mit Sicherheit gewogen werden kann, wenn ferner seine Lösung keiner freiwilligen Zersetzung unterliegt, so wird eine gewogene Menge desselben zu einem bestimmten Volumen gelöst. Sind der Gehalt und das specifische Gewicht der gesättigten wässerigen Lösung für gewisse Temperaturen genau bekannt, so kann die normale Lösung durch blosse Verdünnung eines gemessenen Volumens der ersten dargestellt werden (Kochsalzlösung).

Den Gehalt (Titre) der normalen Lösungen hat man früher empirisch allgemein so geregelt, dass das Volumen derselben in einem einfachen Verhältniss entweder zum Gewicht der gelösten Substanz oder zu dem des damit zu bestimmenden Körpers stand. Den ersten Titre hat z. B. Gay-Lussac's normale Schwefelsäure, die in 1000 CC. 100 Grm. Schwefelsäurehydrat enthalten soll; den zweiten die normale Kochsalzlösung desselben, von welcher 1000 CC. 10 Grm. Silber fällen. Mohr hat, nachdem derselbe Vorschlag schon früher von Schwarz ausgegangen war, den normalen Lösungen consequent eine solche Concentration gegeben, dass 1000 CC. desselben einem in Grammen ausgedrückten Aequivalent (H = 1) des zu bestimmenden Körpers entsprechen, folglich ein solches Aequivalent des Reagens, oder wenn sich dasselbe mit mehreren Aequivalenten des zu bestimmenden Körpers umsetzt, einen entsprechenden Bruchtheil des Aequivalentes enthalten. Bei schwerlöslichen Körpern, oder um in den Bestimmungen die höchste Schärfe zu erreichen, giebt man der Lösung einen zehnmal schwächeren Gehalt (Zehntel-Lösungen). Jedes Cubikcentimeter einer solchen Normal-Lösung entspricht einem $^1/_{1000}$ Aequivalent; jedes Cubikcentimeter einer Zehntel-Lösung einem $^1/_{10000}$ Aequivalent des zu bestimmenden Körpers. Normale Oxalsäure enthält demnach in 1000 CC. 63 Grm. der krystallisirten Säure, und jedes Cubikcentimeter derselben sättigt 0,053 Grm. kohlensaures Natron, oder fällt 0,028 Grm. Kalk. Zehntel-normale arsenige Säure enthält in 1000 CC. 4,95 Grm. der trockenen Säure; 1 CC. entspricht 0,00355 Grm. Chlor; 0,01271 Grm. Jod u. s. w.

2) Wenn die zu lösende Substanz nicht leicht in völliger Reinheit oder von constanter Zusammensetzung erhalten werden kann, oder wenn ihre Flüchtigkeit oder hygroskopische Eigenschaft die Wägung unsicher machen, ihre Lösung übrigens unveränderlich ist, so wird diese in einem stärkeren Verhältniss, als der normalen Lösung entspricht, bereitet, und ihr Gehalt an reiner Substanz durch einen volumetrischen Versuch oder durch eine Gewichts-Analyse ermittelt. Nach dem Ergebniss dieser

Bestimmung ist es leicht, die gemischte Flüssigkeit zum entsprechenden Volumen zu verdünnen; man darf jedoch dann nicht unterlassen, die Richtigkeit der fertigen Mischung durch einen Controlversuch zu prüfen.

3) Erleidet das Reagens im gelösten Zustande eine Zersetzung, so ist man darauf beschränkt, der Lösung einen annähernd bekannten Gehalt zu geben und den exacten Werth derselben vor jedem Versuch zu ermitteln, wozu die Methode, in der sie Anwendung findet, immer selbst das Mittel bietet.

Alle Probeflüssigkeiten werden, vor Verdunstung geschützt, in wohlverschlossenen Flaschen aufbewahrt; aber auch bei Beachtung dieser Vorsicht sind sie, wenn vor längerer Zeit bereitet, vor ihrer Anwendung auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Die einzelnen Methoden geben darüber Aufschluss, wie diese Prüfung auszuführen ist.

Der volumetrischen Bestimmung hat die Ueberführung des zu bestimmenden Körpers in die geeignete Form vorauszugehen. Für diese, sowie für die Vorbereitung der zu prüfenden Substanzen überhaupt, lassen sich, weil nach der Natur derselben verschieden, allgemeine Regeln nicht geben. Hat die qualitative Analyse Stoffe nachgewiesen, deren Gegenwart bei der volumetrischen Bestimmung stört, so sind diese nach einem geeigneten Scheidungsverfahren vorher zu entfernen. Bequem ist es, bei directen Bestimmungen sogleich eine für mehrere Versuche hinreichende, gewogene Menge der Substanz zu einem Volumen zu lösen, das zu dem Gewichte derselben in einem einfachen Verhältniss steht. Werden z. B. 2,346 Grm. gelöst und zum Volumen von 234,6 oder 469,2 CC. verdünnt, so enthält die Lösung in jedem Cubikcentimeter 0,010 oder 0,005 Grm., und zu den einzelnen Bestimmungen kann dann, durch Abmessen des entsprechenden Volumens der Lösung mit einer Pipette, ein beliebiges Gewicht angewandt werden. — Flüssigkeiten werden abgewogen, oder wenn ihr specifisches Gewicht bekannt ist, abgemessen und je nach Bedürfniss ebenfalls verdünnt.

Die Ausführung der Bestimmung selbst, das Titriren, kann auf zweierlei Weise geschehen.

1) Man setzt der in einem Becherglase enthaltenen Lösung der Substanz die Probeflüssigkeit bis zum Eintritt der Endreaction zu. Besteht diese in einem Farbenwechsel, so nimmt man, um die Erscheinung sichtbarer zu machen, eine helle Unterlage, eine dunkele dagegen, wenn sie durch eine Trübung der klaren Flüssigkeit, also durch die Bildung eines Niederschlages gegeben ist. — Das erforderliche Volumen der Probeflüssigkeit wächst hier proportional dem Gehalte der Substanz. Bezeichnet A das angewandte Gewicht dieser letzteren, t die Zahl der von der Probeflüssigkeit verbrauchten Cubikcentimeter (oder Bürettengrade) und a die Menge des zu bestimmenden Körpers, welcher ein Cubikcentimeter der Probeflüssigkeit entspricht, so ist $a\,t$ der Gehalt der angewandten Menge A und $\frac{100 \,.\, at}{A}$ der procentische Gehalt. Nimmt man zur Bestimmung ein Gewicht $A = 100\,a$, so drückt die Zahl t unmittelbar den Procentgehalt aus. — Die Restmethode, eine Modification dieses Verfahrens, wird weiter unten an einigen Beispielen erläutert.

2) Unter Beachtung derselben Cautelen setzt man umgekehrt einem gemessenen Volumen der Probeflüssigkeit oder auch einer gewogenen

Menge des Urmaasses eine in bestimmten Verhältnissen bereitete Lösung der zu prüfenden Substanz zu. Je geringer der Gehalt der Substanz, ein desto grösseres Volumen wird von ihrer Lösung zum Hervorrufen der Endreaction oder allgemein zur Zersetzung des Reagens erfordert; das verbrauchte Volumen ist demnach umgekehrt proportional dem Gehalt. Entspricht das angewandte Volumen der Probeflüssigkeit einem Gewichte P des zu bestimmenden Körpers, bezeichnet wieder A das in dem erforderlich gewesenen Volumen der Lösung enthaltene Gewicht der Probe, so ist P der absolute Gehalt der Menge A und $\frac{P}{A} \cdot 100$ der procentische Gehalt.

In dem Folgenden sind nun aus der grossen Zahl von volumetrischen Methoden diejenigen übersichtlich zu besprechen, welche ihrer ausgedehnten Anwendbarkeit wegen ein allgemeineres Interesse darbieten.

Die Sättigungs-Analysen,

ursprünglich die Bestimmung freier Säuren und die der reinen und kohlensauren Alkalien umfassend, und erst in neuerer Zeit auch auf die Bestimmung anderer Basen angewandt, beruhen auf den constanten Verhältnissen, in denen Basen sich mit Säuren zu neutralen Verbindungen vereinigen. Das Gewicht einer ihrer Natur nach bekannten Base folgt aus dem zu ihrer Sättigung erforderlichen Volumen einer Probe-Säure von bekanntem Gehalt; mitttelst eines Probe-Alkalis wird der Gehalt einer Substanz an freier Säure ermittelt. Den Punkt, bei welchem die Neutralität erreicht oder eben überschritten ist, erkennt man an der sichtbaren Veränderung, welche zugesetzte Stoffe (Indicatoren) bei dem Auftreten freier Säure oder freien Alkalis erleiden. Diese Veränderung besteht in einem Farbenwechsel oder in der Bildung eines Niederschlages.

Der erstere wird durch Zusatz von Pigmenten, die je nach der neutralen, sauren oder alkalischen Reaction der Flüssigkeit eine besondere Färbung zeigen, hervorgerufen; die wässerige Lösung des Lackmus-Farbstoffes ist hierzu besonders geeignet und hat die sonst noch zu demselben Zwecke empfohlenen weingeistigen Tincturen von Fernambuk- oder von Campeche-Holz, sowie die gesättigte salzsaure Lösung von gallussaurem Eisenoxyd verdrängt. Da diese Pigmente nur über die Reaction der Flüssigkeit Auskunft geben, so sind sie als Mittel, den Punkt der Sättigung zu erkennen, selbstverständlich nur dann geeignet, wenn das gebildete neutrale Salz auch eine neutrale Reaction besitzt, und wenn nicht gleichzeitig Salze zugegen sind, die auch im neutralen Zustande einer Säure ähnlich auf Pigmente wirken.

Um die beginnende Bildung eines Niederschlages als Endreaction zu benutzen, setzt man dem Probe-Alkali einen Körper zu, der in kaustischen Alkalien löslich, in Alkalisalzen aber unlöslich ist und sich bei der vollständigen Sättigung mit Säuren daher abscheidet. Die Angaben eines solchen Indicators sind unabhängig von der Reaction der Flüssigkeit.

Die Probeflüssigkeiten können eine willkürliche Concentration haben; zweckmässiger wird aber ihr Gehalt so geregelt, dass die Probesäure in 1000 Cubikcentimetern ein in Grammen ausgedrücktes Aequiva-

lent ($H = 1$) einer energischen Säure, das Probe-Alkali ein ebensolches von kaustischem Alkali enthält.

Probesäure kann erhalten werden durch Auflösen von 63 Grm. krystallisirter, reiner Oxalsäure ($C_2O_3 . 3HO$) zum Volumen von 1000 Cubikcentimetern. Diese Lösung ist unveränderlich und dient als Urmaass (Mohr). — Zu vielen Bestimmungen ist Oxalsäure wegen ihrer Eigenschaft, unlösliche Salze zu bilden, ungeeignet und wird durch Schwefel- Salpeter- oder Salzsäure ersetzt. Da diese sich nicht von ganz constantem Wassergehalte darstellen lassen, so ermittelt man durch einen Titrirversuch, wieviel von einer Lösung derselben, die concentrirter sein muss als die normale Säure, zur Sättigung einer gewogenen Menge von reinem wasserfreiem kohlensaurem Natron erfordert wird, und führt nach dem Ergebniss dieser Bestimmung die Verdünnung aus (s. Acidimetrie).

Das Probe-Alkali wird aus kohlensäurefreier Kali- oder Natronlauge bereitet, indem man dieselbe soweit verdünnt, dass sie ihr gleiches Volumen der normalen Säure genau neutralisirt. Ammoniakflüssigkeit eignet sich, weil durch Verdunstung leicht eine Verringerung ihres Gehaltes erleidend, weniger zur Maassflüssigkeit, und muss, ebenso wie die von Péligot als Probe-Alkali angewandte Zucker-Kalk-Lösung, vor jedem Versuche mittelst einer Probesäure geprüft werden (s. Alkalimetrie).

Mittelst dieser Lösungen werden, unter Zusatz von Lackmustinctur, freie Säuren und Alkalien direct bestimmt. Bei der Bestimmung der kohlensauren Salze der Alkalien erschwert die freiwerdende Kohlensäure, die Lackmus weinroth färbt, die Erkennung des Punktes, bei welchem die (Lackmus hellroth färbende) normale Säure im Ueberschuss aufzutreten anfängt. Dieser Uebelstand wird beseitigt, wenn das kohlensaure Salz durch ein gemessenes Volumen der normalen Säure übersättigt und der angewandte Säureüberschuss nach der Austreibung der Kohlensäure mit dem gleichwerthigen Probe-Alkali bestimmt wird (Zurücktitriren). Dasselbe Verfahren findet Anwendung auf die Bestimmung des freien oder aus seinen Salzen durch Kochen mit Kalihydrat entwickelten Ammoniaks, indem man dasselbe durch ein gemessenes, überschüssiges Volumen der normalen Säure absorbirt; auf die Bestimmung der kohlensauren alkalischen Erden, indem man sie mit überschüssiger normaler Salpetersäure zersetzt. — Die Bestimmung der überschüssigen Säure ergiebt die Menge derselben, die durch Ammoniak oder die alkalische Erde gesättigt worden war, und somit die proportionalen Mengen dieser Körper selbst.

Da die pflanzensauren Salze der Alkalien durch blosses Glühen, die salpetersauren durch Glühen mit Kohle in kohlensaure Salze übergeführt werden, so kann die quantitative Bestimmung auch dieser Verbindungen durch einen alkalimetrischen Versuch geschehen.

Die Eigenschaft der Salpetersäure, durch Wasserstoff im Momente des Freiwerdens (durch Zink und freie Schwefelsäure) in Ammoniak verwandelt zu werden, macht ihre Bestimmung auf diesem Wege möglich; die der Kohlensäure lässt sich ausführen, indem man sie durch eine Mischung von Ammoniak und Chlorbarium oder Chlorcalcium absorbirt und das durch Erhitzen gefällte kohlensaure Salz wie angegeben bestimmt.

Kersting hat die Bestimmung der freien Kohlensäure und der

kohlensauren Salze der Alkalien darauf gegründet, dass freie Kohlensäure Lackmus weinroth färbt; neutrale und zweifach kohlensaure Salze (der Alkalien) dagegen auf denselben ohne Wirkung sind. Die durch freie Kohlensäure bewirkte Röthung verschwindet daher, sobald hinreichend Probe-Alkali zugesetzt worden ist, um die ganze Kohlensäuremenge als zweifach-saures Salz zu binden; sie tritt umgekehrt bei einfach-kohlensauren Salzen auf, sobald bei Zusatz von Probe-Säure der Punkt überschritten wird, bei welchem nur noch zweifach-kohlensaures Salz vorhanden ist. — Zur Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure, in ihren löslichen Salzen, hat C. Mohr vorgeschlagen, dieselben mit einem überschüssigen bekannten Volumen einer normalen Chlorbarium-Lösung zu fällen, den überschüssigen, noch gelösten Baryt in kohlensaures Salz zu verwandeln und volumetrisch zu bestimmen. Was derselbe weniger beträgt, als dem angewandten Volumen der Chlorbariumlösung entspricht, ist die durch Schwefelsäure gefällte Menge.

Auf der Bildung eines Niederschlages bei erreichter Neutralität beruht die Anwendung einer normalen Ammoniakflüssigkeit, eine geringe Menge von Chlorsilber in Lösung enthaltend, als acidimetrisches Mittel (Mohr). Die Unlöslichkeit des Chlorsilbers in Säuren macht hierbei nothwendig, die zu prüfende Säure in das Probe-Alkali zu tröpfeln. Diese Unbequemlichkeit wird vermieden und die Endreaction wird schärfer, wenn der im Probe-Alkali gelöste Körper selbst eine Base und in Säuren löslich ist. Eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak giebt beim Eintröpfeln in eine Säure, sobald dieselbe vollständig gesättigt worden ist, eine bleibende Ausscheidung von Kupferoxydhydrat. Kieffer hat dieses Verhalten benutzt, um mittelst einer solchen Lösung, deren acidimetrischer Werth durch Titriren mit einer normalen Säure ermittelt wird, freie Säuren neben sauer reagirenden Metallsalzen zu bestimmen; dasselbe Verfahren kann auf die (technische) Bestimmung der Oxyde der Magnesiareihe ausgedehnt werden, indem man dieselben in einem gemessenen überschüssigen Volumen normaler Schwefelsäure löst und den Ueberschuss der Säure titrirt (Mohr).

Die Oxydations-Analysen

umfassen die Methoden, welche zur Bestimmung gewisser Körper die Grösse ihrer oxydirenden oder reducirenden Wirkung ermitteln. Das Maass dieser Wirkungen sind die Reductions- und Oxydationsmittel, von bekannter Wirkung, unter einem bestimmten Gewicht. Der Gehalt einer Substanz an einem oxydirenden Körper kann bestimmt werden, indem man ermittelt, welche Menge derselben erfordert wird, um ein bestimmtes Gewicht eines Reductionsmittels zu oxydiren; der Gehalt einer Substanz an reducirendem Körper folgt aus dem Gewichte des von ihr reducirten Oxydationsmittels.

Nur solche oxydirende und reducirende Körper werden im Allgemeinen in der volumetrischen Analyse als Maasse benutzt, welche in Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur wirken. Lassen sie sich in ganz reinem Zustande erhalten und ist ihre Lösung keiner freiwilligen Zersetzung unterworfen, so dienen sie als Urmaasse. Werden sie in nicht ganz reinem Zustande angewandt, oder verändert sich ihre Lösung, so muss der Werth derselben vor der Anwendung mittelst eines Urmaasses ermittelt werden.

Die Reductionsmittel sind in ihrer directen Anwendung auf die Bestimmung weniger Körper beschränkt geblieben.

Als chlorometrische Mittel dienen: arsenige Säure in saurer Lösung; Ferrocyankalium (Gay-Lussac); arsenige Säure in alkalischer Lösung (Penot); Quecksilberchlorür (Balland v. Toul, Marozeau, Gay-Lussac); Eisenoxydulsalze (Graham-Otto); unterschwefligsaure Salze (Fordos und Gélis).

Zur Bestimmung des Jods: unterschwefligsaure Salze (Mohr); schweflige Säure (Bunsen); arsenige Säure in alkalischer Lösung (Mohr); Zinnchlorür (Streng).

Zur Bestimmung der Chromsäure: Zinnchlorür (Streng).

Zur Bestimmung der Uebermangansäure: Eisenoxydulsalze (Marguerite); Oxalsäure (Hempel).

Als Oxydations-Mittel sind zur Bestimmung einer grösseren Reihe von Körpern Chlor, übermangansaures Kali, saures chromsaures Kali und Jod angewandt worden; Eisenchlorid zur Bestimmung des Zinnchlorürs (Mène); eine alkalische Lösung von Kupferoxyd zu der des Zuckers (Barreswill).

Die Beendigung der Einwirkung wird meist an den Eigenschaften, die das im Ueberschuss auftretende Oxydationsmittel für sich zeigt, oder an dessen Einwirkung auf zugesetzte dritte Stoffe (Indicatoren) erkannt. Diese Endreaction entspricht daher ihrem Zwecke um so besser, durch einen je geringeren Ueberschuss von Reagens sie hervorgerufen wird. — Die empfindlichste Reaction der Art ist die Bildung der blauen Jodstärke. Auf diese folgt an Intensität die Färbung durch überschüssiges übermangansaures Kali. Ueberschüssiges Chlor wird, weniger scharf, an seiner Einwirkung auf Indigo oder Lackmus erkannt. Unzuverlässig ist die von Mène und Penny bei einigen Bestimmungen benutzte rothe Färbung, welche Schwefelcyankalium mit Eisenoxydsalzen giebt. Bei der Bestimmung des Zuckers wird die vollständige Reduction des Kupferoxydes an der Entfärbung der Flüssigkeit und der vollendeten Fällung erkannt.

Unter den obengenannten Reductionsmitteln giebt Quecksilberchlorür bei der Bestimmung des bleichenden Chlors durch seine vollständige Lösung, also durch die vollkommene Klärung der Flüssigkeit eine Endreaction. Keines der anderen besitzt so hervortretende Eigenschaften, dass sich ein Ueberschuss derselben unter allen Umständen leicht erkennen liesse; sie geben nur Endreactionen, indem sie die Eigenschaften der Oxydationsmittel aufheben, also z. B. Jodstärke oder übermangansaures Kali entfärben. Da aber der Punkt, bei welchem eine Färbung vollständig verschwindet, sich meistens weniger sicher beobachten lässt, als ihr plötzliches Auftreten, so wird bei den Bestimmungen in der Regel der oxydirende Körper dem reducirenden bis zum Eintritt der Endreaction zugesetzt.

Wenn der Versuch selbst von keiner Erscheinung begleitet ist, aus der auf seine Beendigung geschlossen werden kann, wie bei der Bestimmung des Chlors durch Eisenoxydulsalze, bei der des Eisenoxyduls durch zweifach chromsaures Kali, so muss der Fortgang desselben durch Prüfungen, die man mit einem Tropfen der Flüssigkeit anstellt, verfolgt werden (Betupfungsproben).

Obgleich nun mittelst der genannten Reagentien eine nicht geringe Zahl von Körpern bestimmt werden kann, so ist doch ihre directe An-

wendung auf viele, namentlich oxydirende, unthunlich. Das Princip der indirecten Bestimmung erlaubt aber die Oxydations-Analysen nicht nur auf diese, sondern auch auf solche Verbindungen auszudehnen, denen oxydirende oder reducirende Eigenschaften gänzlich abgehen, wenn denselben eine äquivalente Menge eines volumetrisch bestimmbaren Körpers substituirt werden kann, wenn sie also in Zersetzungsprocessen Producte liefern, die in diese Kategorie gehören, oder wenn sie mit volumetrisch bestimmbaren Körpern sich in einem constanten Verhältniss verbinden oder sie zerlegen. Dieser letzte Weg setzt die Anwendung zweier Maasse voraus, mit deren einem man die Wirkung ermittelt, die der zu bestimmende Körper auf das andere ausgeübt hat. In einer solchen Combination eines Oxydations- und eines Reductionsmittels liegt aber zugleich die Möglichkeit, die Bestimmung einer ganzen Reihe von Körpern auf eine scharfe Methode zurückzuführen, indem man nur reducirende mit dem Oxydationsmittel direct bestimmt, oxydirende dagegen auf eine bekannte und überschüssige Menge des Reductionsmittels der Combination einwirken lässt und den Versuch durch die Bestimmung des unverändert gebliebenen Antheils dieses letzteren beendigt. — Solcher Combinationen sind viele möglich, aber nur wenige entsprechen in Bezug auf Genauigkeit den analytischen Anforderungen.

Von den wesentlichsten Anwendungen der hierher gehörigen Methoden, die den grössten und wichtigsten Theil der volumetrischen Analyse bilden, wird die folgende Betrachtung der einzelnen Oxydationsmittel am besten geeignet sein, einen Begriff zu geben.

Chlor.

Die Anwendung des Chlors in der volumetrischen Analyse beruht auf dessen mächtiger Verwandtschaft zu Wasserstoff und Metallen, in deren Folge es aus den Verbindungen dieser Elemente mit anderen Salzbildnern letztere abscheidet, und auf viele oxydirbare Körper den Sauerstoff des Wassers überträgt. Ungeachtet seines grossen oxydirenden Vermögens ist es als volumetrisches Maass nur selten in Gebrauch gezogen worden, weil ihm eine eigenthümliche Endreaction fehlt. Gewöhnlich wird ein Ueberschuss desselben an der Entfärbung zugesetzter Indiglösung oder dem Erbleichen des Lackmus erkannt; beide Erscheinungen sind nicht von der grössten Schärfe. Seine Eigenschaft, Jodkalium unter Ausscheidung von Jod zu zerlegen, lässt sich wegen seiner, gleichzeitig stattfindenden localen Einwirkung auf Stärke nicht zur Hinzuziehung der Jodstärkereaction benutzen.

Die wässerige Lösung des Chlorgases, die überdies den Nachtheil hat, durch Verflüchtigung und die Einwirkung des Lichtes höchst veränderlich zu sein, ist von Figuier zu einer annähernden Bestimmung der Brommetalle, von Dupré zur genauen Bestimmung der Jodmetalle angewandt.

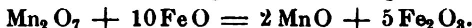
Eine Lösung von unterchlorigsaurem Natron wurde von Golfier Besseyre zur Bestimmung des freien Jods und der löslichen Jodmetalle benutzt. Sein Verfahren beruht, wie das von Dupré, auf der Bildung von Fünffach-Chlorjod, ist aber wegen des vorgeschriebenen Stärkezusatzes fehlerhaft. Pasteur bestimmte mit einer solchen Lösung arsenige Säure, Fordos und Gélis die Polythionsäuren.

Diese beiden Lösungen müssen, selbst wenn mit bekannten Mengen von Chlor bereitet, jedesmal vor ihrer Anwendung nach einem chlorometrischen Verfahren geprüft werden.

Chlorsaures Kali, das sich mit Salzsäure in Chlorkalium und eine seinem ganzen Sauerstoffgehalte äquivalente Menge von Chlor zerlegt, würde als Quelle von Chlor wegen der Leichtigkeit, mit der es sich rein erhalten lässt, und der Unveränderlichkeit seiner Lösung, Vorzüge haben, wenn nicht zu seiner vollständigen Zerlegung eine höhere Temperatur erfordert würde. Von Levol ist es zur Bestimmung des Eisenoxyduls, und eine Combination von Eisenoxydulsalz und chlorsaurem Kali zur Bestimmung von Manganhyperoxyd benutzt worden.

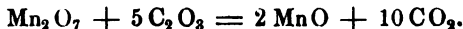
Uebermangansaures Kali.

Die Anwendung dieses von Marguerite[1]) in die Volumetrie eingeführten Oxydationsmittels beruht auf der Eigenschaft der Uebermangansäure, in sauren Auflösungen an viele oxydirbare Körper $^5/_7$ ihres ganzen Sauerstoffgehaltes abzugeben und dabei in ein fast farbloses Manganoxydulsalz überzugehen, sowie auf ihrer intensiv purpurrothen Farbe, die den kleinsten Ueberschuss derselben leicht erkennen lässt. Die wasserfreien Krystalle des übermangansauren Kalis sind nur schwierig ganz rein zu erhalten und ihre Lösung wird allmälig unter Abscheidung von Mangansuperoxyd schwächer. Es ist deshalb nutzlos, eine normale Lösung derselben in einem bestimmten Verhältniss zu bereiten, und es kann aus demselben Grunde die Darstellung der Krystalle umgangen und unmittelbar die Flüssigkeit benutzt werden, die man durch anhaltendes Sieden einer nicht zu concentrirten Lösung von mangansaurem Kali, bis dieselbe schön roth geworden, und nachheriges Absetzenlassen in der Ruhe erhält. Ihren oxydirenden Werth ermittelt man mit reinen Reductionsmitteln; es eignen sich dazu Eisenoxydulsalze oder Oxalsäure am besten. Die Umsetzung der Uebermangansäure mit Eisenoxydul in saurer Lösung drückt das folgende Schema aus:



$$Mn_2O_7 + 10FeO = 2MnO + 5Fe_2O_3.$$

Mit Oxalsäure zerlegt sie sich nach der Gleichung:



$$Mn_2O_7 + 5C_2O_3 = 2MnO + 10CO_2.$$

Man löst eine gewogene Menge (etwa 0,5 Grm.) von reinem Eisendraht in concentrirter Salzsäure in der Siedehitze und unter Luftabschluss auf, verdünnt die grünliche Lösung mit luftfreiem Wasser zum Volumen eines halben Liters und setzt nun die Lösung des übermangansauren Kalis aus der Bürette zu, bis die gelbe Farbe der Flüssigkeit plötzlich in Hellroth übergeht. Statt des metallischen Eisens, das geringe Mengen von Verunreinigungen enthält, kann schwefelsaures Eisenoxydul, aus der wässerigen Lösung durch Weingeist gefällt, oder das von Mohr empfohlene luftbeständige schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak angewandt werden. — Bezeichnet A die angewandte Menge des metallischen Eisens, t die Zahl der von der Lösung verbrauchten Cubikcentimeter, so ist $\frac{A}{t}$ die Menge von Eisen, welche, als Oxydul gelöst, durch 1 CC. derselben in Oxyd übergeführt wird. Dieser Werth sei in dem Folgenden mit a bezeichnet.

Benutzt man zu demselben Zwecke Oxalsäure, so wird die sehr verdünnte Lösung einer gewogenen Menge A derselben mit einigen Cubikcentimetern concentrirter Schwefelsäure versetzt und die Ueber-

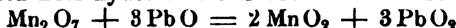
[1]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. XVIII, p. 244.

mangansäurelösung zugetröpfelt, indem man nach jedem Zusatz das Verschwinden der Farbe abwartet. Gelindes Erwärmen befördert die Einwirkung, die zuerst langsam, allmälig aber schneller stattfindet und deren Beendigung die auf kurze Zeit bleibende hellrothe Färbung unzweideutig zeigt. Der so erhaltene Werth $\frac{A}{t}$ drückt dann die Menge von Oxalsäure aus, welche durch einen Cubikcentimeter der Uebermangansäurelösung in Kohlensäure übergeführt wird. Den oben gegebenen Gleichungen gemäss, wird dieser Oxalsäure-Werth durch Multipliciren mit $\frac{56}{63}$ in den entsprechenden Eisenwerth verwandelt. — Weil eine sehr concentrirte Lösung weniger genaue Resultate giebt, verdünnt man dieselbe so, dass a ungefähr 0,010 Grm. Eisen entspricht. — Die Prüfung der Lösung hat vor jeder Versuchsreihe aufs Neue zu geschehen. Ihre Einwirkung auf organische Körper schliesst die Anwendung einer Quetschhahnbürette aus; man hat ferner bei ihrem Gebrauch zu beachten, dass Uebermangansäure von concentrirter Salzsäure schon in der Kälte, von verdünnter in der Wärme zerlegt wird.

Mit der so erhaltenen Lösung können bestimmt werden: Eisenoxydul, Kupferoxydul, Zinnoxydul und arsenige Säure, sowie die höheren Oxyde dieser Metalle nach vorhergegangener Reduction; dann Ferrocyankalium, Oxalsäure und Harnsäure.

Bei der Eisenbestimmung ergiebt der durch den Versuch gefundene Werth $t\,.\,a$, worin t wieder die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter der titrirten Lösung bezeichnet, den Gehalt der angewandten Probe an metallischem Eisen; bei den übrigen Bestimmungen ist der Eisenwerth a durch die in Bezug auf die reducirende Wirkung äquivalente Menge des zu bestimmenden Körpers zu ersetzen. Für arsenige Säure dient demnach, da 1 Aeq. derselben soviel Sauerstoff aufnimmt als 4 Aeq. (als Oxydul gelösten) Eisens, die Formel $at\,.\,\frac{99}{112}$, für Kupfer $at\,.\,\frac{63{,}4}{56}$ etc. Alle diese Bestimmungen geschehen in saurer Lösung.

Marguerite hat eine Bestimmung des Blei darauf gegründet, dass 1 Aeq. Uebermangansäure sich mit 3 Aeq. in überschüssigem Aetzkali gelösten Bleioxydes in der Siedehitze nach dem Schema



$$Mn_2O_7 + 3\,PbO = 2\,MnO_2 + 3\,PbO_2$$

in Mangansuperoxyd und Bleisuperoxyd zerlegt. Die Beendigung des Versuchs zeigt die bleibend auftretende grüne Farbe des mangansauren Kalis. Diese Bestimmung steht den vorher angeführten an Genauigkeit sehr nach.

Uebermangansaures Kali in Verbindung mit Reductionsmitteln.

A. Uebermangansaures Kali im Gegensatz zu Eisenoxydul[1]).

1) Man lässt oxydirende Körper auf eine bekannte und überschüssige Menge eines Eisenoxydulsalzes einwirken und bestimmt den nicht oxydirten Rest des letzteren.

---

[1]) **Pelouze**, Annal. de chim. et phys. [3.] T. XX, p. 129. — **Schwarz**, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 209; Bd. LXXXIV, S. 84.

Bezeichnet F das Gewicht des in dem angewandten Eisenoxydulsalze enthaltenen metallischen Eisens, so ist $F - at$ der durch den zu bestimmenden Körper oxydirte Antheil desselben. Auf diesem Princip beruht die Bestimmung der Salpetersäure nach Pelouze, die des Chlors, der unterchlorigsauren und chlorsauren Salze, des Manganhyperoxyds, der chromsauren Salze und mit letzteren im Zusammenhang die des Bleioxydes und der Schwefelsäure in löslichen Salzen, nach Schwarz.

2) Man lässt reducirende Körper auf überschüssiges Eisenoxydsalz, dessen Gewicht nicht bekannt zu sein braucht, einwirken und bestimmt die Menge des in Oxydul zurückgeführten Eisens.

Auf diese Weise lässt sich die Bestimmung des Kupfers, des Zinks und des Schwefelwasserstoffs ausführen. Zur Bestimmung des Kupfers wird dasselbe aus seinen Lösungen als Oxydul oder als metallisches Kupfer gefällt und unter Zusatz von Salzsäure in überschüssigem Eisenchlorid gelöst. Ein Aequivalent als Oxydul bestimmtes Eisen entspricht im ersten Falle einem Aequivalente, im zweiten einem halben Aequivalente Kupfer. Zink wird als Schwefelzink, Schwefelwasserstoff unmittelbar mit Eisenchlorid zusammengebracht. Zwei Aequivalente gebildeten Eisenoxyduls entsprechen einem Aequivalente Zink oder einem Aequivalente Schwefelwasserstoff.

3) Man führt Säuren, deren Eisenoxydsalze unlöslich sind und eine constante Zusammensetzung zeigen, durch passende Fällung in diese über und ermittelt den Eisengehalt des gewaschenen Niederschlages.

Raewsky hat nach diesem Princip die Bestimmung der Phosphorsäure, Kotschoubey die der Arsensäure versucht; allein die nach den Umständen der Fällung wechselnde Zusammensetzung des phosphorsauren und arsensauren Eisenoxyds macht die Bestimmung in dieser Weise unthunlich. Für Phosphorsäure lässt sich das Verfahren so abändern, dass man das Gewicht des geglühten Niederschlages ermittelt; nach der Bestimmung des Eisenoxydgehaltes folgt dann das Gewicht der Säure aus der Differenz.

B. Uebermangansaures Kali im Gegensatz zu Oxalsäure.

Hempel[1]) hat die Genauigkeit, mit welcher Oxalsäure durch übermangansaures Kali bestimmt werden kann, benutzt, um die Bestimmung solcher Verbindungen, welche erstere zersetzen oder fällen, auf eine Oxalsäurebestimmung zurückzuführen. Die von demselben angewandte normale Oxalsäure enthält in 1000 CC. 3,15 Grm. der krystallisirten Säure ($^1/_{20}$ Aeq.). Die Uebermangansäurelösung wird so weit verdünnt, dass sie annähernd durch ein gleiches Volumen der Oxalsäurelösung reducirt wird. Diese Verdünnung macht aber, wenn man nicht ganz kleine Mengen der zu prüfenden Substanz anwendet, das unbequeme Abmessen grosser Volume der Säure nothwendig. Mohr benutzt deshalb die von ihm in die Alkalimetrie eingeführte normale Lösung, in 1000 CC. 63 Grm. krystallisirte Oxalsäure enthaltend. In jedem Falle wird vor dem Versuche das Verhältniss beider Lösungen zu einander ermittelt. Waren z. B. 35 CC. der Uebermangansäurelösung erforderlich, um 10 CC. der Oxalsäurelösung zu oxydiren, so entspricht 1 CC. der ersteren 0,2857 CC. der Oxalsäure und wird mit diesem Werthe in die Berechnung eingeführt.

---

[1]) Mémoire sur l'emploi de l'acide oxalique dans les dosages à liqueurs titrées. Lausanne 1853. Jahresber. v. Liebig u. Kopp, 1853, S. 627.

Chromsäure und Hyperoxyde werden mit einem gemessenen überschüssigen Volumen der normalen Oxalsäure unter Zusatz von concentrirter Schwefelsäure versetzt und nach beendigter Einwirkung der Rest der Oxalsäure mit der Uebermangansäurelösung titrirt. Die Differenz der angewandten und der rückständigen Oxalsäure ist dem zu bestimmenden Körper proportional.

Die Bestimmung solcher Oxyde, deren oxalsaure Salze unlöslich sind, kann entweder so geschehen, dass man dieselben als solche fällt, und das wohlgewaschene Salz, in verdünnten Säuren gelöst, titrirt; oder so dass die Fällung mit einem überschüssigen gemessenen Volumen der normalen Oxalsäure, wenn nöthig unter Ammoniakzusatz, vorgenommen und in dem wieder stark angesäuerten Filtrat der Rest der Oxalsäure bestimmt wird. Hierher gehören Kalk und Bleioxyd. Der von Hempel vorgeschlagenen Anwendung desselben Verfahrens auf die Bestimmung der Phosphorsäure in ihren löslichen Salzen, durch Fällen mit Chlorcalcium und Ammoniak, Lösen des gewaschenen Niederschlages in Essigsäure und Fällen mit oxalsaurem Kali steht die Unsicherheit über die Zusammensetzung des gefällten phosphorsauren Kalkes entgegen.

Jod.

Die Anwendung des Jods beruht, wie die des Chlors, auf seiner Verwandtschaft zu Wasserstoff. Obgleich durch die Empfindlichkeit der Reaction, die es im freien Zustande mit Stärke giebt, ausgezeichnet, kann es doch, seines schwachen oxydirenden Vermögens wegen, zur directen Bestimmung nur weniger Körper dienen. Zu der des Schwefelwasserstoffs und der niedrigen Sauerstoffverbindungen des Schwefels wurde es von Dupasquier, zu der des Zinns von Gaultier de Claubry angewandt. Beide betrachteten das trockene Jod als rein und benutzten eine alkoholische Lösung desselben. Filhol ersetzte diese, zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs, durch eine solche in Jodkalium; Bunsen zeigte die Nothwendigkeit, den oxydirenden Werth derselben durch den Versuch zu ermitteln. Mohr hat dieselbe Lösung zur Bestimmung der arsenigen Säure und des Antimonoxydes angewandt.

Jod in Verbindung mit Reductionsmitteln.

A. Jod im Gegensatz zu schwefliger Säure.

Dupasquier war bei der Bestimmung der schwefligen Säure von der Voraussetzung ausgegangen, dass dieselbe durch Jod bei Gegenwart von Wasser unter allen Umständen in Schwefelsäure übergeführt werde. Schon Selmi[1]) hatte den Einfluss beobachtet, den der Grad der Verdünnung auf diese Zersetzung äussert. Bunsen[2]) ermittelte das gegenseitige Verhalten von Jod und schwefliger Säure genau und gründete darauf zunächst ein jodometrisches Verfahren. Sehr verdünnte schweflige Säure wird durch Jod nach der Gleichung



$$SO_2 + HO + J = SO_3 + JH$$

unter Bildung von Jodwasserstoff in Schwefelsäure übergeführt. Um-

[1]) Selmi, l'Institut Nr. 523. Pharm. Centralbl. 1844, S. 157. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVI, S. 265.

gekehrt wird concentrirte Schwefelsäure durch Jodwasserstoff unter Bildung von Wasser und Freiwerden von Jod nach der Gleichung



$$SO_3 + JH = SO_2 + HO + J$$

zu schwefliger Säure reducirt. Von beiden Zersetzungen, die stets gleichzeitig in nur mässig verdünnter schwefliger Säure vor sich gehen, fällt die zweite erst dann weg, wenn die Lösung in 10000 Thln. nicht mehr als 3 bis höchstens 5 Thle. wasserfreier schwefliger Säure enthält. Unter Beachtung dieses Verhaltens lässt sich, wenn durch einen Zusatz von Stärkelösung das überschüssig auftretende Jod an der Jodstärkebildung erkannt wird, schweflige Säure durch eine Jodlösung von bekanntem Gehalt und ebenso Jod durch eine titrirte schweflige Säure mit grosser Genauigkeit bestimmen. Um die empfindliche Reaction der Jodstärkebildung unter allen Umständen fest zu halten, wird zur Bestimmung von Jod dasselbe mit überschüssiger schwefliger Säure versetzt und dieser Ueberschuss durch eine titrirte Jodlösung ermittelt. Bunsen hat diese jodometrische Methode angewandt,

1) auf die Bestimmung solcher Körper, welche Jodkalium bei gewöhnlicher Temperatur unter Ausscheidung von Jod leicht und vollständig zerlegen;

2) auf Verbindungen, welche von Salzsäure bei höherer Temperatur unter Entwickelung von Chlor vollständig zersetzt werden. Wird das entbundene Chlor in Jodkalium geleitet, so ist, da 1 Aeq. Chlor aus dem Jodkalium 1 Aeq. Jod abscheidet, das frei gewordene Jod dem beweglichen Sauerstoff der zu bestimmenden Verbindung äquivalent:

3) auf solche Verbindungen, welche durch Chlor leicht und vollständig höher oxydirt werden. Sie werden mit einer bekannten überschüssigen Menge von Chlor zusammengebracht und der nicht gebundene Antheil desselben durch Jodkalium absorbirt.

Diese Methode, welche demnach (mit einziger Ausnahme der schwefligen Säure) allen zu bestimmenden Körpern die ihrem oxydirenden Werthe äquivalente Menge Jod substituirt und den Versuch immer durch die Titrirung der überschüssigen schwefligen Säure zu Ende führt, erfordert zwei Probeflüssigkeiten:

1) Jodlösung. g Grm. möglichst reines, über Chlorcalcium getrocknetes Jod werden in concentrirter Jodkaliumlösung, die ganz jodsäurefrei sein muss, gelöst und zum Volumen von $\frac{g}{0,005}$ CC. verdünnt. Da auch dem gereinigten Jod meist ein geringer Gehalt von Chlor anhaftet, das mit einem fast viermal kleineren Aequivalente dieselbe Wirkung äussert, wie Jod, so ist eine exacte Ermittelung des oxydirenden Werthes dieser Lösung unerlässlich. Diese kann entweder volumetrisch, nach der Methode selbst (siehe unten), oder durch eine Gewichtsanalyse geschehen. Man löst eine gewogene Menge A desselben Jodes, das zur Darstellung der normalen Lösung benutzt worden ist, in wässeriger schwefliger Säure, fällt mit salpetersaurem Silber und digerirt den Niederschlag vor dem Abfiltriren mit Salpetersäure, um etwa mitgefälltes schwefligsaures Silber zu lösen. Das erhaltene geschmolzene Gemenge von Chlor und Jodsilber sei $= B$. Bezeichnet x das in der Probe enthaltene Jod, y das Chlor, so ist

$$x + y = A \text{ und } \frac{Ag + J}{J} x + \frac{Ag + Cl}{Cl} y = B$$

oder wenn man

$$\alpha = \frac{Ag + J}{J} \text{ und } \beta = \frac{Ag + Cl}{Cl}$$

setzt, so ist:

$$y = \frac{B - \alpha A}{\beta - \alpha}.$$

Diese Chlormenge y ist in ihrer Wirkung äquivalent der Jodmenge $\frac{J}{Cl}\, y$ und das chlorhaltige Jod A entspricht mithin einem Gewichte reinen Jodes $= A - y + \frac{J}{Cl}\, y$. Das Gewicht des reinen Jodes a_1, welches dem in einem Raumtheil ($^1/_2$ CC.) enthaltenen unreinen Jod a entspricht, ist folglich

$$a_1 = a + \frac{a}{A}\left(\frac{B - \alpha A}{\beta - \alpha}\right)\left(\frac{J}{Cl} - 1\right).$$

2) Eine verdünnte wässerige Lösung von schwefliger Säure.

Um den oxydirenden Einfluss der Luft während der Dauer eines Versuchs auf eine unmerkliche Grösse zu reduciren, bereitet man von derselben für jede Versuchsreihe 20 bis 30 Liter auf einmal, indem man zu diesem in einem Ballon enthaltenen Volumen von ausgekochtem Wasser eine etwa 150 CC. fassende Stöpselflasche voll concentrirter schwefliger Säure setzt. Von der wohl durchgeschüttelten Flüssigkeit werden 100 CC. nach Zusatz von etwas Stärkekleister mit der angegebenen Jodlösung geprüft. Sind von dieser nun 24 Raumtheile (12 CC.) erforderlich, um die Bildung von Jodstärke hervorzurufen, so ist, da 100 CC. der verdünnten schwefligen Säure 0,030 Grm. wasserfreier enthalten und nach dem angegebenen Gehalte der Jodlösung ungefähr 48 Raumtheile (24 CC.) derselben erfordern sollen, dem ganzen gemischten Volumen eine zweite Maassflasche voll concentrirter Säure zuzusetzen. Allgemein, wenn 100 CC. der verdünnten Säure τ Raumtheile der Jodlösung vom angegebenen Gehalt erfordern, so sind noch $\left(\frac{48}{\tau} - 1\right)$ derselben Maassflasche der concentrirten Säure erforderlich, um eine Säure von 0,03 Gewichtsprocenten zu erhalten. Wird dieser Werth negativ, so ist die Säure schon zu concentrirt und kann dann entsprechend verdünnt werden; besser erneuert man sie aber in diesem Falle ganz. Die genaue Bestimmung ihres Gehaltes wird bei jedem einzelnen Versuche wiederholt.

Fresenius benutzt zum Aufbewahren der verdünnten Säure eine etwa 10 Liter haltende Flasche (Fig. 114 a. f. S.), in deren durchbohrtem Kork eine gebogene Röhre h befestigt ist, die durch das Kautschukrohr e mit den U-förmigen Röhren f und g in Verbindung steht. Der Sauerstoff der eintretenden Luft wird in der Röhre g, die mit Stückchen von Phosphor, in Asbest gehüllt, gefüllt ist, die gebildete phosphorige Säure in der Röhre f, welche Kalihydrat enthält, zurückgehalten. Der in der unteren, seitlichen Oeffnung der Flasche sitzende Kork nimmt eine gebogene Glasröhre auf, die durch das mit einem Quetschhahn verschliessbare Kautschukrohr a mit dem Röhrchen i verbunden ist. Letzteres mündet in die Messröhre und ist innerhalb derselben gegen die Wandung gebogen. Ein in der zweiten Oeffnung des Korkes sitzen-

des Glasröhrchen gestattet den Austritt der Luft. Die Messröhre ist in Volume von 50 CC. getheilt und bleibt in der gezeichneten Anordnung immer mit der, an einem erhöhten Standort aufgestellten, Flasche verbunden.

Um die hierbei in der Messröhre auf einer grossen Oberfläche stattfindende Berührung der Säure mit der atmosphärischen Luft zu vermeiden, hat Mohr den Apparat so abzuändern vorgeschlagen, dass die Füllung der Messröhre von unten stattfindet und der lufterfüllte Raum derselben mit dem der Vorrathsflasche communicirt. Eine in dem Kork dieser letzteren (Fig. 115) befestigte, etwas Wasser enthaltende

Fig. 114.

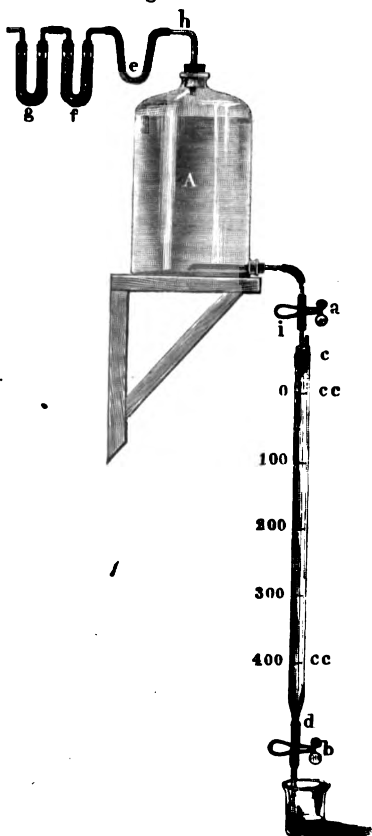


Fig. 115.



Kugelröhre, an welche die Fresenius'schen Röhren angebracht werden, gestattet beim Ausfliessen den Lufteintritt.

Weitere Erfordernisse sind:

Eine Lösung von jodsäurefreiem Jodkalium, in 10 C C. ungefähr 1 Grm. enthaltend, und eine frisch bereitete, sehr verdünnte klare Stärkelösung.

Da mittelst einer Jodlösung von bekanntem Gehalt die Bestimmung der hierher gehörenden Körper ausgeführt wird, so kann selbstverständ-

lich einer der letzteren, wenn er im Zustande der Reinheit und in bekannter Menge angewandt wird, zur Ermittelung des unbekannten Gehaltes der Jodlösung dienen. Bunsen hat zu diesem Zwecke dem sauren chromsauren Kali, wegen der Leichtigkeit mit der es sich durch wiederholtes Krystallisiren reinigen und durch Schmelzen von anhängendem Wasser befreien lässt, den Vorzug gegeben.

Die Bestimmung der Chromsäure und der chromsauren Salze, die aus diesem Grunde hier zu erörtern ist, wird zugleich geeignet sein, die Art der Ausführung der Versuche zu veranschaulichen.

Chromsäure zerlegt sich mit überschüssiger concentrirter Salzsäure in der Siedehitze nach der Gleichung:

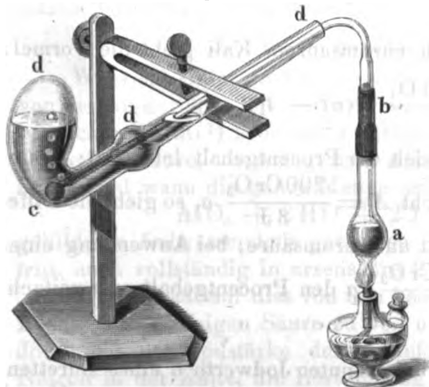


$$2\,CrO_3 + 6\,HCl = Cr_2Cl_3 + 3\,Cl + 6\,HO.$$

Je drei Aequivalente Chlor, die hierbei entwickelt werden, oder die durch dasselbe aus Jodkalium abgeschiedene Menge Jod, entsprechen folglich 2 Aequivalenten freier Chromsäure oder eines neutralen chromsauren Salzes, oder einem Aequivalente eines zweifach-chromsauren Salzes.

Zur Entwickelung des Chlors wird die 0,2 bis 0,5 Grm. betragende fein gepulverte Probe in einem 30 bis 40 CC. fassenden Kölbchen (Fig. 116) mit rauchender Salzsäure übergossen, so dass dasselbe zu $^2/_3$ gefüllt ist. Man verbindet sodann mittelst eines vulcanisirten Kautschukrohrs, das ohne Ligatur gut schliessen muss, den Hals des Kölbchens luftdicht mit dem weiteren Theil einer Gasleitungsröhre, in deren unteres Ende ein Glaskügelchen mit zugeschmolzenem Stiel als Ventil eingeschoben ist, und senkt diese in eine umgekehrt befestigte, mit der erwähnten Jodkaliumlösung zur Hälfte gefüllte Retorte von etwa 160 CC. Inhalt ein. Der Hals dieser Retorte ist vor der Lampe zur Aufnahme emporgedrückter Flüssigkeit aufgeblasen. Man erwärmt das Kölbchen anfangs gelinde, allmälig aber stärker, lässt, wenn die Chlorentwickelung beendigt ist, die sich mit Knattern verdichtenden Wasserdämpfe den Apparat noch einige Minuten durchströmen und streift dann, ohne die Lampe zu entfernen, das Kautschukrohr *b* rasch von dem Kölbchen ab. Der Inhalt der Retorte wird in ein geräumiges Becherglas entleert und Retorte und Gasleitungsröhre mit destillirtem Wasser sorgfältig nachgespült. Wesentlich ist bei dieser Destillation, dass der lufterfüllte Raum des beschickten Kölbchens und der Gasleitungsröhre nicht beträchtlich sei, da diese Luft in die Retorte gedrängt wird. Bringt man, wie vorgeschlagen wurde, an dem ausserhalb des Retortenhalses bleibenden Theil der Gasleitungsröhre kugelförmige Erweiterungen an, um das Zurücksteigen zu verlangsamen, so muss auch der Hals der Retorte mit mehreren solchen versehen werden. Bei vorsichtiger Arbeit reicht jedoch die von Bunsen angegebene Construction vollkommen aus.

Fig. 116.



Der das ausgeschiedene Jod enthaltenden Flüssigkeit wird nun schweflige Säure bis zur Entfärbung zugesetzt. Das Abmessen derselben geschieht, nach Bunsen, in einem mit eingeschliffenem gut schliessendem Stöpsel versehenen Fläschchen, das vor dem jedesmaligen Füllen mit der verdünnten schwefligen Säure ausgespült, nach dem Füllen durch Abtrocknen sorgfältig von äusserlich anhängender Säure gereinigt wird. Um die an den Wandungen haftende Säure ebenfalls vollständig wegzunehmen, spült man dasselbe nach jeder Entleerung mit Wasser zu der jodhaltenden Flüssigkeit nach. Die Zahl der zur Entfärbung verbrauchten Fläschchen sei $= n$. Um den angewandten Ueberschuss der schwefligen Säure zu ermitteln, wird nun, nachdem man der entfärbten Flüssigkeit einige Cubikcentimeter der Stärkelösung zugesetzt hat, die normale Jodlösung, deren oxydirender Werth schon bekannt ist, aus der Bürette bis zur blauen Färbung zugetröpfelt. Die Zahl der verbrauchten Raumtheile sei t_1. Ermittelt man nun noch die Zahl t der Raumtheile der Jodlösung, die zur Oxydation eines Fläschchens voll schwefliger Säure erfordert werden, so sind zur Berechnung alle Elemente gegeben. Wenn a die Menge reines Jod bezeichnet, welcher das in einem Raumtheile der normalen Jodlösung enthaltene chlorhaltige in seiner Wirkung entspricht, so erfordern nach dem letzten Versuch n Maasse der schwefligen Säure $n \,.\, at$ Jod. Nach dem ersten wurden n Maasse durch das zu bestimmende Jod x und die zugesetzte Jodmenge at_1 oxydirt. Aus der Gleichung

$$x + at_1 = n \,.\, at \text{ folgt}$$
$$x = a\,(nt - t_1).$$

Der Gehalt x_1 der angewandten Probe A an Chromsäure ist demnach:

$$x_1 = \frac{2\,CrO_3}{3\,J}\,a\,(nt - t_1).$$

Den Gehalt x_{11} an zweifach-chromsaurem Kali giebt die Formel:

$$x_{11} = \frac{KO\,.\,2\,CrO_3}{3\,J}\,a\,(nt - t_1).$$

Aus diesen Werthen leitet sich der Procentgehalt leicht ab; nimmt man zur Bestimmung ein Gewicht $A = \frac{200\,CrO_3}{3\,J}\,a$, so giebt die Differenz $(nt - t_1)$ den Procentgehalt an Chromsäure; bei Anwendung eines Gewichtes $A = 100\left(\frac{KO\,.\,2\,CrO_3}{3\,J}\right)a$ den Procentgehalt an zweifach-chromsaurem Kali.

Um auf diesem Wege den unbekannten Jodwerth a eines Bürettenraumtheils der Jodlösung zu bestimmen, genügt es, eine gewogene Menge A ganz reinen zweifach-chromsauren Kalis zum Versuche zu verwenden. In der Gleichung $A = \frac{KO\,.\,2\,CrO_3}{3\,J}\,a\,(nt - t_1)$ ist dann a die einzige unbekannte Grösse und folglich

$$a = \frac{3\,J\,A}{(KO\,.\,2\,CrO_3)\,(nt - t_1)}.$$

Das beschriebene Verfahren ist auf alle Verbindungen anwendbar,

welche sich der Chromsäure ähnlich verhalten, wie Chlorsäure, Jodsäure, Vanadinsäure, die Hyperoxyde u. s. w.

Diejenigen Körper, welche Jodkalium schon in der Kälte unter Abscheidung von Jod vollständig zerlegen, werden unmittelbar mit einem überschüssigen Volumen der Jodkaliumlösung in Berührung gebracht und das ausgeschiedene Jod wie angegeben bestimmt. Hierher gehören Chlor, Brom und Gemenge derselben, chlorigsaure und unterchlorigsaure Salze (diese bei Gegenwart von freier Salzsäure). Auf lösliche Jodmetalle (durch genaue Ueberführung ihres Jodgehaltes in Fünffach-Chlorjod und Zersetzung desselben mit überschüssigem Jodkalium) haben F. und A. Dupré dasselbe Verfahren angewandt.

Verbindungen, welche, wie Eisenoxydul und arsenige Säure, sich durch Chlor leicht und vollständig in höhere Oxyde überführen lassen, werden mit einer gewogenen, überschüssigen Menge zweifach-chromsauren Kalis und mit concentrirter Salzsäure destillirt und der Versuch wie bei der Bestimmung der Chromsäure zu Ende geführt. Die Differenz des abgeschiedenen und des dem angewandten Gewichte des zweifach-chromsauren Salzes entsprechenden Jods ist dem von der Verbindung absorbirten Sauerstoff äquivalent.

Die ausserordentliche Schärfe der mit dieser Methode erhaltenen Resultate stellt dieselbe unter den volumetrischen Methoden in die erste Linie. Aber diese Genauigkeit verschwindet, wenn man die gesonderte Bestimmung des Jodäquivalentes verlässt, um sie in gemischten Flüssigkeiten, wie sie durch Zusatz von Jodkalium zu Eisenoxyd oder Kupferoxyd haltenden Lösungen entstehen, auszuführen (Bunsen), oder wenn man, um die Anwendung des Jodkaliums zu umgehen, das entwickelte Chlor unmittelbar in die schweflige Säure leitet (Schönfeld). Der von Mohr ausgegangene Vorschlag, die verdünnte schweflige Säure durch eine Auflösung von schwefligsaurem Natron zu ersetzen, ist experimentell noch nicht geprüft.

B. Jod im Gegensatz zu arseniger Säure.

Während Chlor und Brom eine wässerige oder salzsaure Lösung von arseniger Säure leicht oxydiren, verhält sich Jod gegen eine solche, wie schon Selmi[1]) beobachtet hatte, ganz ähnlich wie gegen wässerige schweflige Säure. Arsenigsaure Alkalien werden dagegen durch Jod leicht, und wenn die ganze Menge des nach der Gleichung



$$AsO_3 + 2HO + 2J = AsO_5 + 2HJ$$

gebildeten Jodwasserstoffs gebunden wird, also keine freie Säure auftritt, auch vollständig in arsensaure Salze verwandelt.

Mohr[2]) hat auf dies von ihm beobachtete Verhalten der alkalischen Lösung der arsenigen Säure zu Jod und auf die Unveränderlichkeit des Jods und der Jodstärke durch einfach- oder zweifach-kohlensaures Natron in der Kälte, die Bestimmung des Jodes mittelst einer normalen Lösung von arsenigsaurem Natron und die der arsenigen Säure mittelst einer titrirten Jodlösung gegründet und die Combination beider zu einer, der Bunsen'schen ganz ähnlichen allgemeinen Methode benutzt, welche, von demselben Umfang der Anwendbarkeit wie jene, sich von derselben dadurch unterscheidet, dass die normale Lösung der reinen arsenigen Säure als Urmaass dient und dass das aus oxydiren-

[1]) Selmi, am oben angeführten Orte. — [1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII, S. 51.

den Verbindungen durch Erhitzen mit Salzsäure entwickelte Chlor unmittelbar von der normalen arsenigen Säure absorbirt, also nicht durch sein Jodäquivalent ersetzt wird. Die erforderlichen Probeflüssigkeiten sind:

1) Eine Zehntel-Normallösung von arsenigsaurem Natron.

4,95 Grm. ($^1/_{20}$ Aeq.) reiner, gepulverter und über concentrirter Schwefelsäure getrockneter arseniger Säure werden mit 30 Grm. krystallisirtem kohlensaurem Natron und hinreichend Wasser in der Wärme gelöst und die erkaltete Lösung zum Volumen von 1000 CC. verdünnt. Jeder Cubikcentimeter derselben enthält 0,00495 Grm. arseniger Säure und entspricht $^1/_{10000}$ Aeq. von Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff. Mit reinem kohlensaurem Salz bereitet, ist diese Lösung nach Mohr's Versuchen ganz unveränderlich. Bei Gegenwart von schwefligsaurem Natron aber wird durch die Oxydation dieser Säure auch die arsenige Säure zur Sauerstoffaufnahme disponirt und der reducirende Werth der Lösung verringert sich. Wenn man nicht über reines kohlensaures Natron verfügt, so kann man die angegebene Menge desselben durch 17 Grm. doppelt-kohlensauren Natrons, das von der genannten Verunreinigung immer frei ist, ersetzen. Die so bereitete Lösung enthält zwar hinreichend Alkali, um den gebildeten Jodwasserstoff zu sättigen; man kann jedoch bei jeder Bestimmung noch eine geringe Menge von kohlensaurem Natron zusetzen.

2) Eine Jodlösung.

12,71 Grm. trockenes Jod werden mit einer hinreichenden Menge von reinem Jodkalium in Wasser gelöst und die Lösung zum Volumen von 1000 CC. verdünnt. Man kann derselben, um in den Bestimmungen die höchste Schärfe zu erreichen, eine fünf- oder zehnmal grössere Verdünnung geben, hat aber dann bei der Bestimmung der arsenigen Säure den Uebelstand des öfteren Füllens der Bürette. Ihr oxydirender Werth wird vor ihrer Anwendung mittelst der normalen arsenigen Säure ermittelt, indem man 10 CC. der letzteren mit einigen Tropfen verdünnter, klarer Stärkelösung versetzt und die Jodlösung bis zum Eintritt der blauen Färbung zutröpfelt. Sie kann dann entweder unverändert beibehalten oder nach dem Ergebniss der Prüfung so verdünnt werden, dass ihr Volumen zu dem der entsprechenden normalen Arsenlösung in einem einfachen Verhältniss steht. Ihren oxydirenden Werth reducirt man auf Cubikcentimeter der Arsenlösung. Erforderten z. B. 10 CC. dieser 10,2 CC. Jodlösung, so entspricht 1 CC. Jodlösung 0,98392 CC. der Arsenlösung und wird mit diesem Werthe berechnet.

Nach dieser Methode werden

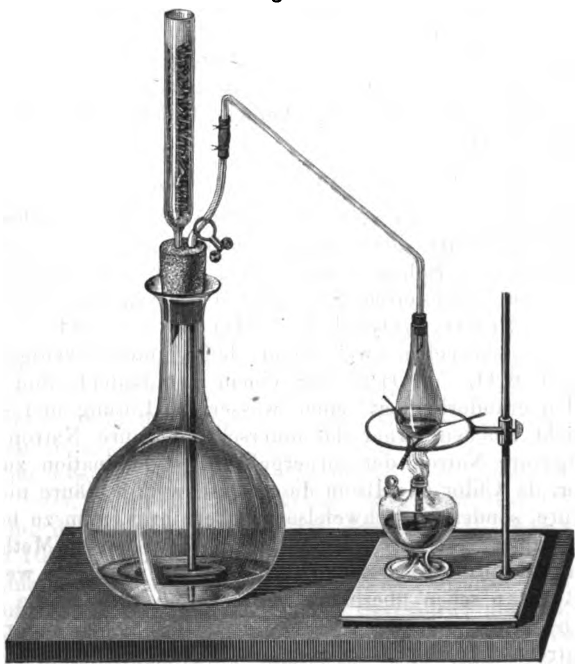
1) reducirende Verbindungen direct mit der titrirten Jodlösung bestimmt. Hierher gehören unterschwefligsaure Salze, Antimonoxyd, arsenige und schweflige Säure in stark alkalischer, übrigens von kaustischem Alkali freier Lösung (Mohr). Zinnchlorür und Schwefelwasserstoff geben keine übereinstimmenden Resultate.

2) Oxydirende Körper, wie Chlor, Brom, Jod, unterchlorigsaure Salze lässt man auf ein gemessenes, überschüssiges Volumen der Arsenlösung einwirken. Das Vorhandensein eines Ueberschusses derselben erkennt man bei der Bestimmung von Brom und Jod an dem Verschwinden ihrer Farbe; für Chlor und unterchlorigsaure Salze daran, dass ein mit der gemischten Flüssigkeit benetzter Glasstab auf Jodkalium-

stärkepapier keinen blauen Fleck mehr erzeugt. Bestimmt man sodann, nach Zusatz von Stärkelösung, den nicht oxydirten Rest der arsenigen Säure, so giebt die Differenz der angewandten und der rückständigen Cubikcentimeter der Arsenlösung, mit $^1/_{10000}$ Aeq. des zu bestimmenden Körpers multiplicirt, dessen Gewicht. Für Jod ist demnach, wenn t die im Ganzen angewandte, t_1 die Zahl der rückständigen Cubikcentimeter der Arsenlösung bezeichnet, der Gehalt der angewandten Probe $= (t - t_1)$ 0,01271 Grm.; für Chlor $= (t - t_1)$ 0,00355 Grm. u. s. w.

Die Zersetzung sauerstoffreicher Verbindungen durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure und die Absorption des entwickelten Chlors führt Mohr in einem Apparate aus, dessen Zusammensetzung aus der folgenden Zeichnung ersichtlich ist (Fig. 117). Die zur Absorption

Fig. 117.



des Chlors mehr als hinreichende Menge der normalen Arsenlösung wird in den 1 Liter fassenden Kolben gemessen und dieser mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen, in dessen eine Oeffnung eine mit Glassplittern gefüllte Röhre, in die andere eine etwas weite, an ihrem unter den Flüssigkeitsspiegel tauchenden Ende verengerte Gasleitungsröhre luftdicht passen. Durch die mit Glassplittern gefüllte Röhre giesst man eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Natron, streift den Quetschhahn über den aus dem Kork hervorragenden Theil der Gasleitungsröhre und verbindet diese dann durch ein Kautschukrohr mit der Gasleitungsröhre des Kölbchens, das die zu erhitzende Mischung bereits enthält. Alle aus dem Kolben entweichende Luft wird auf diese Weise durch die mit kohlensaurem Natron benetzten Glassplitter getrieben und giebt an dieselben das etwa mitgerissene Chlor ab. Man erhitzt nun, verdrängt nach beendigter Entwickelung

durch einen Strom von Wasserdampf alles Chlor aus dem Kölbchen und Gasleitungsrohr, schliesst dann mit dem Quetschhahn die Kautschukröhre und unterbricht das Feuer. Nach dem Erkalten des Apparates nimmt man die Kautschukröhre ab und spült die mit Glassplittern gefüllte und die Gasleitungsröhre mit Wasser nach. Die geöffnete Flasche darf keinen Chlorgeruch zeigen.

3) Die Zersetzung, welche arsenige Säure in salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nach der Gleichung

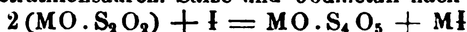


$$AsO_3 + 3HS = AsS_3 + 3HO$$

erleidet, hat Mohr, von der Voraussetzung ausgehend, dass der bei Ueberschuss von arseniger Säure gefällte Niederschlag aus reinem Dreifach-Schwefelarsen bestehe, zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs benutzt. Bringt man die Schwefelwasserstoff haltende Flüssigkeit mit einem gemessenen überschüssigen Volumen der Arsenlösung zusammen, filtrirt den durch Ansäuern mit Salzsäure entstandenen Niederschlag ab und bestimmt in der mit kohlensaurem Natron wieder übersättigten Flüssigkeit nach Stärkezusatz die rückständige arsenige Säure, so ergiebt sich aus dem gefällten Antheil derselben der Schwefelwasserstoffgehalt der Probe.

C. Jod im Gegensatz zu unterschwefligsaurem Natron.

Ebenso wie nach der vorhergehenden Methode unterschwefligsaure Salze durch eine titrirte Jodlösung bestimmt werden, lässt sich Jod mit unterschwefligsauren Salzen messen. Da die Umsetzung beider unter Bildung von tetrathionsaurem Salze und Jodmetall nach der Gleichung



$$2(MO.S_2O_2) + I = MO.S_4O_5 + MI$$

stattfindet, so entsprechen zwei Aequivalente unterschwefligsaures Natron $2(NaO.S_2O_2.5HO) = 248$ einem Aequivalente Jod $= 127,1$.

Die Unveränderlichkeit seiner wässerigen Lösung und sein hohes Atomgewicht machen ferner das unterschwefligsaure Natron geeignet, das arsenigsaure Natron der vorhergehenden Combination zu ersetzen, wobei aber, da Chlor und Brom die unterschweflige Säure nicht in Tetrathionsäure, sondern in Schwefelsäure überführen, dem zu bestimmenden oxydirenden Körper, wie in der Bunsen'schen Methode, sein Jodäquivalent substituirt werden muss. Diese Methode weicht dann von der Bunsen'schen überhaupt nur darin ab, dass an die Stelle der verdünnten schwefligen Säure die normale Lösung des unterschwefligsauren Natrons tritt, dessen Zersetzbarkeit durch Säuren seine Anwendung in saurer Lösung ausschliesst (Mohr). Ausführliche Versuche über ihre Anwendbarkeit liegen nicht vor.

Saures chromsaures Kali.

Freie Chromsäure wird durch leicht oxydirbare Körper, indem sie an dieselben die Hälfte ihres ganzen Sauerstoffgehaltes abgiebt, zu Chromoxyd reducirt. Hierauf beruht die Anwendung des sauren chromsauren Kalis. Es oxydirt nur in sauren Lösungen. Die Leichtigkeit, mit der es im reinen Zustande erhalten werden kann, der grosse Umfang seiner oxydirenden Eigenschaften und die Unveränderlichkeit seiner Lösung sind Vorzüge, die durch den Mangel einer eigenthümlichen Endreaction, durch die störende Färbung des gebildeten Chromoxydsalzes und durch einige Anomalien in seinem Verhalten nicht wenig geschmälert werden.

Angewandt ist es zur Bestimmnng von Eisenoxydul, bei welcher die vollständige Ueberführung desselben in Oxyd durch Prüfung einzelner Tropfen der Mischung mit Ferridcyankalium erkannt wird (Schabus, Penny, Kessler).

Weiter dient es zur Bestimmung von Zinnchlorür, wobei ein Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxydul und Schwefelcyankalium durch die auftretende Röthung die beginnende Oxydation des Eisens, mithin die vollendete des Zinns anzeigen soll (Penny). Diese Röthung verschwindet aber, wenn örtlich entstanden, auch bei Anwesenheit von Zinnchlorür nur langsam und liefert deshalb unsichere Angaben.

Arsenige Säure und Antimonoxyd bestimmte Kessler, indem er sie in saurer Lösung durch ein gemessenes überschüssiges Volumen einer normalen Lösung des sauren chromsauren Salzes oxydirte, die überschüssige Chromsäure durch eine, im Ueberschuss angewandte normale Lösung eines Eisenoxydulsalzes reducirte und zuletzt den Ueberschuss des Eisenoxydulsalzes mit der normalen Chromlösung titrirte.

Eine Combination von Eisenoxydulsalzen und saurem chromsaurem Kali wandte Schabus sowie Penny zu einer Braunstein- und Chlorkalkprobe an.

Saures chromsaures Kali im Gegensatz zu Zinnchlorür.

Streng [1]) benutzte die Eigenschaft der Chromsäure, Jodwasserstoff unter Abscheidung von Jod zu zerlegen, um die Bildung der Jodstärke für solche Verbindungen als Endreaction anzuwenden, welche Jod in Jodwasserstoff überführen, Jodstärke folglich entfärben (schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür), und suchte durch eine Combination von Zinnchlorür und saurem chromsaurem Kali die Bestimmung oxydirender Körper auf eine Zinnbestimmung zurückzuführen. Diese Methode, von demselben Charakter der Allgemeinheit wie die vorhergehenden, erfordert zwei Probeflüssigkeiten.

1) Eine Lösung von saurem chromsaurem Kali, in 1000 CC. 5 (oder 10) Grm. des reinen, trockenen Salzes enthaltend (Streng). Mohr schlug dagegen vor, 4,953 Grm. desselben ($^1/_{30}$ Aeq.) zum Volumen von 1000 CC. zu lösen.

2) Eine stark salzsaure Auflösung von Zinnchlorür, die man durch Kochen von reinem Stanniol mit starker Salzsäure, unter Zusatz von Platinblech, darstellt und, mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt, über metallischem Zinn aufbewahrt. Ihr reducirender Werth folgt aus dem Volumen der normalen Lösung des chromsauren Salzes, das erforderlich ist, um eine gemessene, mit Jodkalium und Stärkelösung versetzte Menge derselben zu oxydiren. Um diese Prüfung, die wegen der grossen Veränderlichkeit der Lösung vor jedem einzelnen Versuch wiederholt werden muss, zu umgehen, empfahl Mohr die Anwendung der luftbeständigen Krystalle des Ammonium-Zinnchlorürs ($NH_4Cl . SnCl + HO$).

Was nun die einzelnen Bestimmungen betrifft, so werden schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Zinn (als Chlorür gelöst) nach hinreichendem Ansäuren mit Salzsäure und unter Zusatz von wenig Jodkalium und Stärkelösung, unmittelbar mit der normalen Chromlösung titrirt.

---

[1]) Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XCII, S. 57.

Die in den vorhergehenden Methoden angeführten oxydirenden Körper, sowie Quecksilberchlorid, lässt man auf ein gemessenes, überschüssiges Volumen der titrirten Zinnlösung oder auf eine gewogene Menge des Doppelsalzes in geeigneter Weise einwirken und titrirt das rückständige Zinnchlorür.

Wandte man die nach Mohr bereitete normale Lösung des sauren chromsauren Kalis an, so ist die Art der Berechnung von der bei der Mohr'schen Methode erörterten nicht verschieden. Die Streng'sche Probeflüssigkeit macht dagegen eine weitere Rechnung nöthig. Wenn *a* wieder den Gehalt eines Cubikcentimeters derselben an saurem chromsaurem Kali, *t* die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter bezeichnet, so giebt für Zinn z. B., da die Einwirkung von Zinnoxydul auf Chromsäure nach der Gleichung $2\,CrO_3 + 3\,SnO = Cr_2O_3 + 3\,SnO_2$ stattfindet, die Formel

$$x = ta \,.\, \frac{3\,Sn}{KO\,.\,2\,CrO_3} = ta \,.\, \frac{174}{148{,}6} = ta \,.\, \frac{100}{85{,}4}$$

den gesuchten Gehalt *x* der angewandten Probe. Streng fand nun, in Uebereinstimmung mit früheren Versuchen Penny's, dass 100 Thle. Zinn nur 83,2 Thle. saures chromsaures Kali erfordern, und ersetzt deshalb das obige Verhältniss durch $\frac{100}{83{,}2}$.

Mohr leitete aus seinen, nach dieser Methode angestellten Versuchen für das Aequivalent des galvanisch gefällten Zinns die Zahl 64,3 ab, entsprechend dem Verhältniss $\frac{100}{77{,}1}$ (das Aequivalent des Chroms $= 26{,}78$ angenommen). Zu dieser Abweichung in der Fundamentalbestimmung gesellen sich noch andere Uebelstände. Kessler's Versuche haben die Nothwendigkeit gezeigt, bei der Verdünnung der Zinnchlorür haltenden Lösungen nur luftfreies Wasser anzuwenden. Allein auch bei Vermeidung aller Verdünnung erfordern grössere Mengen von Zinnlösung verhältnissmässig weniger Chromsäure; auch sind die Resultate verschieden, je nachdem man die Chromlösung dem Zinnchlorür zusetzt oder das Zinnchlorür in die erstere giesst (Mohr). Dass die Zersetzung der Chromsäure nicht unter allen Umständen in derselben Weise erfolgt, geht aus Casselmann's Versuchen hervor, nach welchen sie in verdünnten Lösungen neben Jodwasserstoff und schwefliger Säure bestehen kann, ohne auf dieselbe einzuwirken. Alle diese Anomalien machen, als die Grundlage der ganzen Methode so nahe berührend, die Anwendung derselben zu wissenschaftlichen Zwecken mindestens unsicher.

Fällungs-Analysen.

Hierher lassen sich, wenn man nicht strenge an dem Begriff der Fällung festhält, alle diejenigen Methoden zählen, welche auf einer Doppelzersetzung beruhen. Der zu bestimmende Körper wird hiernach entweder in eine unlösliche Verbindung von constanter Zusammensetzung übergeführt; die vollständige Fällung bezeichnet hier die Beendigung des Versuchs.

Oder der zu bestimmende Körper setzt sich mit dem angewandten Reagens zu einer löslichen Verbindung um, und erst ein Ueberschuss des Reagens giebt, entweder mit einem Bestandtheile der anfänglich

gebildeten löslichen Verbindung, oder mit zugesetzten anderen Stoffen (Indicatoren), eine Fällung. Hier ist der Versuch mit dem Anfang der Fällung beendigt. Dies Princip liegt den von Liebig gegebenen Methoden zur Bestimmung der Blausäure (in alkalischer Lösung durch salpetersaures Silber), des Chlornatriums (bei Gegenwart von Harnstoff durch salpetersaures Quecksilberoxyd) und des Quecksilberoxydes (bei Gegenwart von phosphorsaurem Natron durch Chlornatrium) zu Grunde. Otto hat dasselbe bei einer (technischen) Methode zur Bestimmung des Jodkaliums (durch Quecksilberchlorid) angewandt.

Diesen Methoden schliesst sich die von C. Mohr beschriebene Blausäurebestimmung an (in der ammoniakalischen Lösung durch Kupferoxydsalz), bei welcher die Färbung, die das überschüssig auftretende Reagens in der Flüssigkeit annimmt, als Endreaction dient und wobei eine Fällung überhaupt nicht stattfindet.

Die Fällungs-Analysen im engeren Sinne würden sich, nach dem Vorgange Gay-Lussac's, der die gebundene Schwefelsäure bestimmte, indem er das zu ihrer Fällung erforderliche Volumen einer normalen Chlorbariumlösung maass, streng genommen auf alle Körper von analogem Verhalten anwenden lassen. Aber die Erkennung des Punktes, bei welchem die Fällung genau beendigt ist, bietet nur dann keine Schwierigkeit, wenn derselbe von gleichzeitig in der überstehenden Flüssigkeit auftretenden Farbeänderungen oder anderen charakteristischen Erscheinungen begleitet ist, oder wenn sich der gebildete Niederschlag leicht zu Boden senkt. So macht die Eigenschaft des frisch gefällten Chlorsilbers, sich durch starkes Schütteln zu grösseren Massen zu vereinigen, die genaue volumetrische Bestimmung des Chlors und Silbers auf diesem Wege möglich; in der von Pelouze gegebenen Kupferbestimmung wird die Beendigung der Fällung an der gleichzeitigen Entfärbung der Flüssigkeit, in der zu technischen Zwecken nutzbaren Clark'schen Wasserprobe an der Bildung eines bleibenden Schaumes erkannt. Fehlt dagegen eine solche Erscheinung und scheidet sich der gebildete Niederschlag, wie in der Mehrzahl der Fälle, nur langsam ab, so ist man genöthigt, in einer vorläufigen annähernden Bestimmung den Punkt auszumitteln, bei welchem in einem filtrirten Antheil der Flüssigkeit überschüssiges Fällungsmittel aufzutreten anfängt, um in einer folgenden Titrirung das genau erforderliche Volumen der normalen Lösung zu finden.

Levol benutzte die Bildung gefärbter Niederschläge als Endreaction, indem er zur Bestimmung der Schwefelsäure in ihren löslichen Salzen mittelst einer normalen Lösung von essigsaurem Blei, Jodkalium zusetzte. Die Bildung des gelben Jodbleis sollte hierbei erst nach der vollständigen Fällung der Schwefelsäure stattfinden. Bei der Bestimmung der Chlormetalle durch salpetersaures Silber empfahl er zu demselben Zweck einen Zusatz von phosphorsaurem Natron.

Die Idee Levol's festhaltend, hat Mohr durch die Wahl eines zweckmässigeren Indicators der Bestimmung der Chlormetalle und des Silbers, ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit, eine leichtere Ausführbarkeit gegeben und dieselbe als die Grundlage einer Methode von ausgedehnter Anwendbarkeit empfohlen. Dies Verfahren gründet sich darauf, dass lösliche Chlor- (Brom- und Jod-) Metalle mit frisch gefällten Silbersalzen in Berührung, die meisten derselben unter Bildung von Chlor- (Brom- und Jod-) Silber zerlegen. Neutrales salpetersau-

res Silber bringt folglich in einer Lösung, die neben Chlormetall noch phosphorsaures oder chromsaures Salz enthält, erst dann einen bleibenden Niederschlag von phosphorsaurem oder chromsaurem Silberoxyd zu Wege, wenn alles Chlor als Chlorsilber abgeschieden ist. Setzt man einer nicht sehr verdünnten Lösung eines Chlormetalls, die weder freie Säure noch freies Ammoniak enthalten darf, einige Tropfen einer Lösung von neutralem chromsaurem Kali zu, so giebt bei der Fällung mit einer normalen Silberlösung das bleibende Auftreten des intensiv rothen chromsauren Silberoxyds, das den weissen Niederschlag gelb färbt, den Punkt zu erkennen, bei welchem überschüssige Silberlösung zugesetzt worden ist. Wird nun durch behutsamen Zusatz einer, der normalen Silberlösung in ihrem Gehalte genau entsprechenden Kochsalzlösung die Färbung des Niederschlages gerade wieder zum Verschwinden gebracht, so ergiebt sich daraus der angewandte Ueberschuss der normalen Silberlösung und folglich das zur Fällung des Chlors erforderlich gewesene Volumen derselben.

Die Bestimmung der Brom- und Jodmetalle geschieht in derselben Weise; die des Silbers nach der Restmethode. Mohr hat die Methode ferner zur Bestimmung solcher Verbindungen vorgeschlagen, denen leicht und genau eine äquivalente Menge eines alkalischen Chlormetalls substituirt werden kann.

Ammoniak und die kohlensauren Salze der Alkalien werden mit Salzsäure übersättigt und der Säureüberschuss durch Abdampfen und Trocknen entfernt. Die kohlensauren Salze der alkalischen Erden werden auf demselben Wege in neutrale Chlormetalle verwandelt und die Lösung dieser durch reines kohlensaures Natron gefällt. Das Filtrat enthält, nach sorgfältigem Waschen des Niederschlages, für je ein Aequivalent des angewandten kohlensauren Salzes ein Aequivalent Chlornatrium.

Kohlensäure wird in ammoniakalischer Chlorbariumlösung absorbirt, und der durch Erhitzen gefällte kohlensaure Baryt nach dem Auswaschen wie angegeben behandelt.

Zur Zeit sind die einzelnen Fälle, in denen die Anwendung dieser Methode vortheilhaft ist, durch hinreichende Versuche noch nicht festgestellt; es wird deshalb in Bezug auf dieselbe, sowie auf die übrigen, der Rubrik der Fällungs-Analysen angehörigen Methoden, die sämmtlich ganz specieller Natur sind, auf die betreffenden Artikel verwiesen. *E.*

Analyse*, volumetrische für Gase; eudiometrische oder gasometrische Analyse; Eudiometrie. Dieser wichtige Zweig der analytischen Chemie verdankt seinen Ursprung den quantitativen Bestimmungen des Sauerstoffgehalts der atmosphärischen Luft. Eine grosse Zahl dieser Bestimmungen wurde kurz nach der Entdeckung des Sauerstoffs von Fontana und Landriani, und später von Scheele, Gay-Lussac und Anderen ausgeführt, sie gaben aber so variirende Resultate, dass man damals die gesunde und ungesunde Beschaffenheit der Luft von ihrem bald grösseren, bald geringeren Sauerstoffgehalte herleiten zu müssen glaubte. Aus diesem Grunde nannte Landriani das Instrument, womit er die Luft auf ihren Sauerstoffgehalt prüfte, Eudiometer, Luftgütemesser, von εὔδιος gut, heiter (von der Luft gebräuchlich) und μετρεῖν, messen. Sein Eudiometer

bestand in einer graduirten Glasglocke, worin er nach Priestley's Vorschlage ein gemessenes Luftvolumen mit einem gleichfalls bekannten Volumen Stickoxydgas über Wasser vermischte; ein Viertel der erfolgten Volumverminderung wurde als Sauerstoff berechnet.

Seitdem man durch Anwendung besserer Methoden die fast absolut constante Zusammensetzung der Luft für erwiesen hält, hat das Eudiometer seine ursprüngliche Bedeutung verloren, aber das Instrument selbst ist beibehalten, freilich in einer etwas veränderten Form, und spielt noch eine bedeutende Rolle in den verschiedenen Operationen der Analyse von Gasen überhaupt.

Die älteren Methoden der gasometrischen Analyse unterscheiden sich hauptsächlich durch die verschiedenen Sauerstoff absorbirenden Mittel, wovon das Salpetergas-Eudiometer, ferner das Schwefelkalium-, Phosphor- und Wasserstoff-Eudiometer und andere ihren Namen entlehnten.

Die Unzuverlässigkeit des ursprünglichen Salpetergas-Eudiometers, welches, wie bereits erwähnt ist, sehr abweichende Resultate giebt, findet in der Beobachtung eine Erklärung, dass Sauerstoff und Stickoxyd sich unter Umständen bald zu salpetriger Säure, bald zu Untersalpetersäure, bald sogar zu Salpetersäure mit einander vereinigen, so dass der Sauerstoffgehalt des verschwundenen Gasvolumens von $^1/_5$ bis zu $^3/_7$ variiren kann.

Scheele bediente sich mit besserem Erfolge einer kalten Lösung von Schwefelkalium, oder des in Wasser suspendirten frisch gefällten Eisenoxydulhydrats, später auch einer feuchten Mischung von Eisenfeile und Schwefel, womit er ein gemessenes Luftvolumen so lange schüttelte, bis keine weitere Volumverminderung bemerkbar war. Aber jene Vorschriften nebst vielen anderen sind, obwohl (grösstentheils) dem Princip nach richtig, doch unpraktisch und für solche Bestimmungen, bei denen es sich um Zehntel-Procente handelt, schon deshalb unbrauchbar, weil die Versuche über Wasser ausgeführt werden, einer Flüssigkeit, welche selbst atmosphärische Luft auflöst, abgesehen davon, dass eine genaue Ablesung eines Gasvolumens oberhalb einer wässerigen Flüssigkeit wegen der Adhäsion des Wassers am Glase unmöglich ist.

Berthollet's Verfahren, den Sauerstoff durch Phosphor absorbiren zu lassen, gewährt schon eine grössere Genauigkeit, weil der Versuch über Quecksilber vorgenommen werden kann, allein auch dann erst, wenn man die phosphorigsauren Dämpfe, deren Tension nicht genau in Rechnung zu bringen ist, durch geeignete Absorptionsmittel entfernt.

Von allen Methoden, den Sauerstoff in der Luft zu bestimmen, gebührt dem Volta'schen Eudiometer entschieden der Vorzug. Zwar lassen die früher damit ausgeführten Bestimmungen noch Vieles zu wünschen übrig, allein die Fehlerquellen, womit Volta's Verfahren behaftet ist, sind der Art, dass sie sich durch geeignete Behandlung des Instruments und durch Beobachtung einiger weniger Vorsichtsmaassregeln vollständig beseitigen lassen. Wir werden weiter unten sehen, dass jene Methode nach der Vervollkommnung, welche sie durch Bunsen erhalten hat, den Sauerstoffgehalt der Luft mit noch grösserer Genauigkeit angiebt, als es durch die bekannten von Dumas und Boussingault angestellten Versuche geschehen ist (s. Atmosphäre).

Das ursprüngliche Volta'sche Eudiometer besteht aus einer 10 bis 12 Zoll langen Glocke von sehr dickem Glase mit höchstens $^1/_2$ Zoll innerem Durchmesser. Am oberen verschlossenen Ende sind zwei starke Platindrähte in einander gegenüber stehenden Oeffnungen eingekittet, so dass sie sich inwendig bis auf 1 Linie nähern. Die Röhre selbst ist der Länge nach mit einer auf das Glas getragenen Graduirung versehen.

Nachdem man sie mit Quecksilber gefüllt und darauf in der Wanne umgekehrt hat, lässt man ein unbestimmtes Volumen der zu untersuchenden Luft eintreten, dessen Grösse man nachher an der auf dem Glase befindlichen Theilung abliest. Jenem Volumen wird eine gleichfalls unbestimmte Menge reines Wasserstoffgas, aber mehr als zur Verbrennung des Sauerstoffs erforderlich ist, hinzugefügt, und die explosive Mischung, nachdem ihr Volumen wiederum genau gemessen ist, vermittelst der eingekitteten Platindrähte durch den elektrischen Funken einer Leydener Flasche entzündet. Das nach der Verbrennung übrig gebliebene Gas von dem vorhergehenden abgezogen, giebt das verschwundene Volumen, wovon der Sauerstoff ein Drittheil ausmacht. Um zu verhindern, dass die Gase, welche sich im Momente der Entzündung durch die dabei frei werdende Wärme plötzlich stark ausdehnen, aus dem unteren offenen Ende des Eudiometers herausgeschleudert werden, senkt man dasselbe so tief als möglich in die Quecksilberwanne ein, welche zu diesem Zwecke gewöhnlich eine besondere Vertiefung hat, so dass das Gas durch mehrere Zoll äusseren Quecksilberdruck comprimirt ist. Die Ablesung der Volumina geschieht bei diesem Verfahren wie bei allen früheren Methoden erst dann, wenn man durch Senkung des Eudiometers die innere und äussere Flüssigkeit ins Niveau gebracht hat. Natürlich sind ausserdem für Temperatur und Barometerstand die nöthigen Correctionen zu machen.

Anstatt die Mischung von Sauerstoff und Wasserstoff durch den elektrischen Funken zu entzünden, benutzt Döbereiner die Eigenschaft des fein zertheilten Platins, die Vereinigung zu bewirken, indem er eine zu Kugeln geformte und dann geglühte Mischung von Platinschwamm und Thon an einem Clavierdraht unter Quecksilber in die Gase einführt.

Durch Beimischung einer hinreichenden Menge Thon kann die entzündende Kraft des Platins vernichtet werden, ohne dass es seine Fähigkeit verliert, jene Gase allmälig zu condensiren. Mit Hülfe solcher Kugeln, welche im Verhältniss, als die Menge des zu absorbirenden Sauerstoffs geringer ist, reicher an Platinschwamm sein müssen, soll sich, nach Turner, noch $^1/_{100}$ Wasserstoff oder Sauerstoff in einem Gasgemenge nachweisen lassen. Seine eigenen Bestimmungen geben jedoch den Sauerstoff der Luft von 20,3 Proc. bis zu 21,7 Proc. variirend an. Dass jene sehr bedeutenden Differenzen nicht von blossen Beobachtungsfehlern herrühren, sondern dass obiges Verfahren falsche Resultate geben muss, wird sehr begreiflich, sobald man die bekannte Eigenschaft aller porösen Körper, namentlich des fein vertheilten Platins, Gase in ihren Poren zu condensiren, in Erwägung zieht.

Wenn eine poröse Platin-Thonkugel, nachdem sie sich mit Luft gesättigt hat, in ein überschüssigen Wasserstoff enthaltendes Knallgasgemenge eingeführt wird, so condensirt nicht allein der ursprünglich in diesem enthaltene Sauerstoff 1 Aeq. Wasserstoff, sondern es muss von letzterem noch so viel mehr verschwinden, als der mit der Kugel

inzugebrachte Sauerstoff zur Verbrennung bedarf. Der Sauerstoffgealt wird daher zu gross gefunden. Der Fehler verdoppelt sich aber, reil von den nach vollendeter Absorption übrig bleibenden Gasen (Stickoff und Wasserstoff) eine ihrer Absorbirbarkeit entsprechende Menge ir den verschwundenen Sauerstoff von der porösen Kugel aufgenomen, und mit ihr dem noch zu messenden Volumen entzogen wird. 'ebrigens haben die meisten dieser älteren Methoden, ihrer Unvollommenheit wegen, gegenwärtig nur noch ein historisches Interesse id wir beeilen uns daher, die jetzt üblichen und vervollkommneten lethoden zu beschreiben.

Bunsen hat die Gasanalyse durch ebenso sinnreiche als einfache littel von einer Menge vorher kaum geahnter Fehlerquellen befreit, nd sie mit so vielen neuen, ingeniösen Methoden bereichert, dass sie insichtlich der Genauigkeit und Zuverlässigkeit ihrer Resultate keiner er übrigen analytischen Methoden, selbst nicht der organischen Anarse mehr nachsteht, die meisten aber darin übertrifft [1]).

Bunsen's Verbesserungen der eudiometrischen Analyse bestehen 'eniger in der Erfindung neuer Instrumente, als in der Beseitigung er zahllosen Fehlerquellen, womit Volta's Verfahren früher behaft war, sowie in der Einführung neuer sinnreicher Methoden zur Trennung und Bestimmung nicht allein des Sauerstoffs, Wasserstoffs, Stickstoffs und der Kohlensäure (auf welche sich die gasometrische Analyse bisher fast ausschliesslich beschränkte), sondern beinahe aller permanenten Gase, welche sich über Quecksilber auffangen lassen. Sein Eudiometer, Fig. 118, ist eine 700 bis 800 Millimeter lange Glasröhre

Fig. 118.

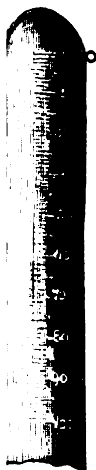


Fig. 119.

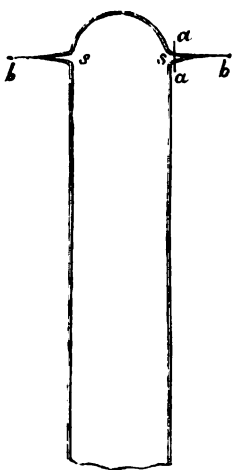
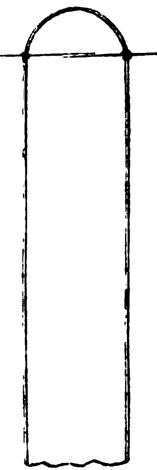


Fig. 120.



on möglichst gleicher Weite, deren innerer Durchmesser gegen 9mm beträgt; die Dicke des Glases überschreitet nicht $1^1/_2$mm. Am obe-en zugeschmolzenen Ende befinden sich in zwei einander gegenüberehenden Punkten feine eingeschmolzene Platindrähte, welche inwendig umgebogen sind, dass sie sich dicht an die Wand des Eudiometers ılegen, und in der Spitze desselben bis auf 3mm einander nähern. Da

---

[1]) Eine ausführliche Zusammenstellung seiner Apparate und des Verfahrens hat unsen in seiner trefflichen Schrift gegeben: Gasometrische Methoden (Braunhweig 1857), auf welche in obenstehender Abhandlung nicht speciell verwiesen wern konnte, da diese Schrift erst jetzt nach Vollendung des Druckes des obigen rtikels erschienen ist, während das Manuscript zu letzerem schon im August v. J. ollendet war. D. Red.

die Brauchbarkeit jenes Apparates sehr davon abhängt, wie die Platindrähte in dem Glase befestigt sind, so muss auf diese Operation ganz besondere Sorgfalt verlegt werden.

Das Einschmelzen geschieht auf folgende Weise. Nachdem die Röhre am Ende rund geblasen und an dieser Stelle gehörig verdickt ist, erhitzt man den noch heissen Kopf, Fig. 119 (S. 933), mit einer recht spitzen Flamme der Glasbläserlampe an der Stelle *s*, und zieht das erweichte Glas mit einem angelötheten Platindrahte zu einem feinen hohlen Kegel *sb* aus; die nämliche Operation wird an der anderen Seite wiederholt. Man schneidet darauf die ausgezogenen Enden mit einer scharfen Feile dicht über der noch heissen Wandung bei *aa* ab, glättet durch behutsames Feilen die noch kantigen Schnittflächen, und engt beide Oeffnungen in der Flamme so weit ein, bis sie ungefähr den Durchmesser der einzuschmelzenden Drähte erhalten haben. Zwei Platindrähte von der Dicke eines starken Pferdehaares werden dann mit einer Zange nach einander in die Oeffnungen eingeführt und durch eine recht heisse Flamme sehr innig mit dem Glase zusammengeschmolzen, wobei man die Röhre fortwährend in drehender Bewegung erhält, und das zusammenfallende Glas durch Einblasen mit dem Munde in das offene Ende der Röhre von Zeit zu Zeit wieder erweitert. Bei gut ausgeführter Operation ist es kaum nöthig, die Röhre langsam sich abkühlen zu lassen; wenn sie beim Erkalten an den gelötheten Stellen springt, so ist dies immer ein Beweis, dass die Platindrähte mit dem Glase nicht vollkommen zusammengelöthet waren.

Nachdem das Glasrohr völlig erkaltet ist, werden die beiden inneren Drahtenden, Fig. 120 (S. 933), mit einem runden hölzernen Stabe gegen die Wand des Eudiometers gedrückt; die nach aussen stehenden Enden kann man zu kleinen Oesen umbiegen, wie Fig. 118 zeigt.

Bunsen's Eudiometer unterscheidet sich dadurch von den ehedem gebräuchlichen, dass die darauf befindliche Theilung eine willkürliche, von der Capacität der Röhre an und für sich unabhängige ist. Eine Graduirung, deren Theilstriche die Capacität einer Röhre unmittelbar ausdrücken sollen, ist nicht allein schwieriger ausführbar, sondern giebt auch den cubischen Inhalt bei Weitem nicht so genau an, als wenn man das Eudiometer mit irgend einem Längenmaass, z. B. mit einer Millimeterscala, versieht und nachher den Werth der einzelnen Theilstriche in Bezug auf den Rauminhalt der Röhre durch Calibrirung feststellt.

Zu jenem Zwecke hat Bunsen einen besonderen Theilungsapparat construirt, Fig. 121. Er besteht aus einem 2,5 Meter langen und 3 Decimeter breiten starken hölzernen Brette *A*, in dessen Mitte sich der ganzen Länge nach eine ovale Vertiefung *xxx* befindet, welche den Maassstab und die zu theilende Glasröhre aufnimmt. Als Maassstab dient eine etwa 600 Millimeter lange Röhre von hartem Glase, worin die Millimeter mit Flusssäure tief genug eingeätzt sind, um eine scharfe Stahlspitze in sich aufzunehmen. Er wird an dem einen Ende des Brettes durch Aufschrauben der Messingplatte *aa* in dem Einschnitte *xxx* befestigt. Die zu theilende Glasröhre liegt am anderen Ende unter ähnlichen Messingplatten *bb* und *cc*, welche etwa 5 Millimeter weit von einander abstehen. Sie ist zuvor mit einer dünnen

Schicht von Wachs, dem man zur Verminderung seiner Sprödigkeit wenige Tropfen Terpentinöl zugesetzt hat, gleichförmig überzogen.

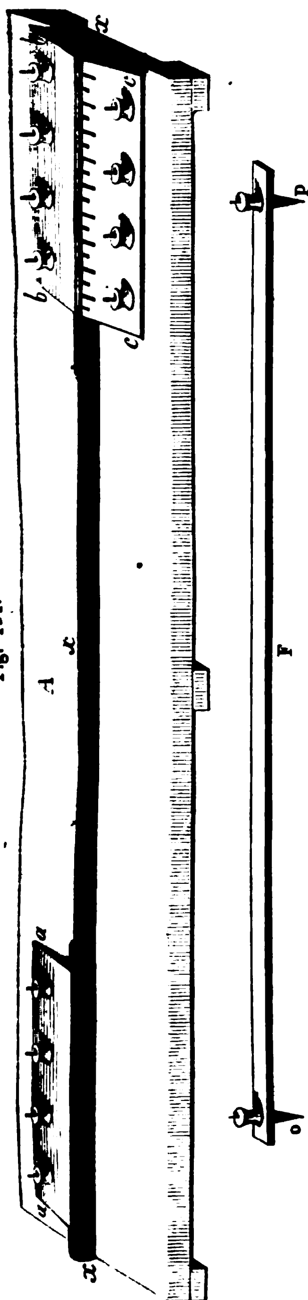


Fig. 121.

Um die Eintheilung des Maassstabes darauf zu übertragen, bedient man sich des Stangenzirkels *F*, eines unbiegsamen starken Holzstabes von 1,5 Meter Länge, an dessen Enden zwei in feine Spitzen auslaufende Stahlnägel *o* und *p* durch Schrauben befestigt sind. Während die Spitze *o* in der Vertiefung eines der in den Maassstab eingeätzten Millimeters ruht, durchschneidet man mit der Spitze *p* durch gelinden Druck der Hand die dünne Wachsschicht des zwischen den Messingplatten *bb* und *cc* blossliegenden Theils der Röhre, und wiederholt dies, den Stangenzirkel von Millimeter zu Millimeter fortrückend, bis sie ihrer ganzen Länge nach getheilt ist. Dazu bedarf es kaum des Gesichts, denn die Hand, welche das Ende *o* führt, empfindet deutlich genug, wenn die Spitze in einen Theilstrich einfällt.

Die einander gegenüberstehenden parallel laufenden Seiten der Platten *bb* und *cc* bewirken, dass die Theilstriche in gerader Linie unter einander stehen und gleiche Länge erhalten. Weil aber die Ablesung eines Gasvolumens an der Endiometerscala sehr erleichtert wird, wenn einzelne Millimeter sich durch ihre Länge von den übrigen Theilstrichen unterscheiden, so hat die Platte *cc* in der Entfernung von je 5 Millimetern abwechselnd grössere und kleinere Einschnitte, in welche die schneidende Spitze *p* jedesmal beim fünften und zehnten Theilstrich einfallen muss.

Ausserdem ist auf der unteren Seite jeder Platte in geringer Entfernung von ihren Kanten ein schmaler Metallstreifen festgelöthet, welcher dadurch, dass er beim Festschrauben der Glasröhre sich selbst gegen dieselbe andrückt, die Berührung und Verletzung des Wachsüberzugs in unmittelbarer Nähe der Theilstriche verhindert, wo die Ausbesserung nicht ohne Gefahr für letztere würde vorgenommen werden können.

Nach vollendeter Theilung werden von oben an neben die Centimeter die zugehörigen Zahlen in den Wachsüberzug

eingeschrieben und dann alle Stellen, wo das Glas ungehöriger Weise blossliegt, sorgfältig mit geschmolzenem Wachse bedeckt.

Die Aetzung mit Flusssäure wird über einem aus einer Bleiplatte geformten Troge vorgenommen, worin man einen dünnen Brei von feingepulvertem Flussspath und Schwefelsäure der ganzen Länge nach erhitzt, bis überall eine gleichmässige Entwickelung weisser Flusssäuredämpfe stattfindet. Das zu ätzende Glasrohr wird alsdann auf zwei seine Enden unterstützende Korkscheiben der Länge nach über den Trog gelegt, so dass die nach unten gekehrten Theilstriche und Zahlen unmittelbar von den aufsteigenden Dämpfen getroffen werden. Je nachdem man eine schwächere oder tiefere Aetzung beabsichtigt, lässt man das Eudiometer kürzere oder längere Zeit liegen. Gewöhnlich reichen dazu 15 bis 20 Minuten hin.

Die Röhre wird nachher sorgfältig mit Wasser abgespült, der Wachsüberzug über Kohlenfeuer geschmolzen und mit einem warmen Tuche abgerieben.

Das obige Verfahren setzt jeden Chemiker in den Stand, sich in der kürzesten Zeit und ohne erheblichen Kostenaufwand ein Eudiometer selbst zu verfertigen, welches kaum schöner und vollkommener aus der Werkstatt des Mechanikers hervorgehen kann.

Um die Theilung des Eudiometers mit dem Rauminhalt desselben vergleichbar zu machen, bedarf es einer exacten Calibrirung. Die Röhre wird, nachdem sie auf das Sorgfältigste gereinigt ist, verkehrt in einen Halter (s. Halter) eingespannt, so dass das offene Ende nach oben gekehrt ist, und durch Visiren nach zwei in einiger Entfernung aufgehängten Lothen, deren Richtungen sich in der verticalen Linie des Eudiometers kreuzen, so lange gerichtet, bis sie eine vollkommen senkrechte Stellung erhalten hat. Sie muss dabei zwischen dem Beobachter und einem hellen Fenster stehen, und ihre Theilstriche, welche, um sie recht sichtbar zu machen, mit etwas Zinnober eingerieben sind, dem Auge zu kehren. Man giesst alsdann genau abgemessene gleiche Quecksilbervolumina nach einander in das offene Ende ein, und liest darauf die Höhe der Quecksilbersäule jedesmal an der Millimeterscala sorgfältig ab.

Die Zahlen L, L', L'' etc., welche man auf diese Weise erhält, gewähren insofern für die Vergleichung der Scala mit dem Rauminhalt der Röhre genügende Anhaltspunkte, als die Differenzen $L' - L$, $L'' - L'$, $L''' - L''$ etc. gleichen Capacitäten entsprechen. Setzt man nun in einer Tabelle, deren erste Columne sämmtliche Millimeter des Eudiometers aufgezeichnet enthält, und deren zweite Columne den auf den cubischen Inhalt reducirten Werth derselben angeben soll, die Zahl $L = A$, so ist offenbar $L' = 2\,A$, $L'' = 3\,A$ etc. Für jedes einzelne dazwischen liegende Millimeter ergiebt sich aber der Werth, sobald man die als Einheit zu Grunde gelegte Zahl A durch die Differenzen $L' - L$ oder $L'' - L'$ dividirt und den Coëfficienten der vorhergehenden Zahl hinzuaddirt. So erhält man, vorausgesetzt, dass L, L', L'' ganze Zahlen vorstellen, folgende Tabelle:

L	A
$L+1$ . .	$A+\frac{A}{L'-L}$
$L+2$ . .	$A+2\frac{A}{L'-L}$
$L+3$ . .	$A+3\frac{A}{L'-L}$
L'	$2A$
$L'+1$ . .	$2A+\frac{A}{L''-L'}$
$L'+2$ . .	$2A+2\frac{A}{L''-L'}$
etc.	etc.

Bei obiger Berechnung wird angenommen, dass die Röhre in den kleinen Abständen zwischen L' und L u. s. w. gleiche Weite habe. Obgleich diese Voraussetzung niemals genau eintrifft, so kann der Fehler doch als verschwindend klein angesehen werden, sobald das Eudiometer ein nur einigermaassen gleichförmiges Caliber besitzt, und jene Punkte nicht zu weit von einander entfernt liegen. Das Gefäss, dessen man sich zum Abmessen des Quecksilbers bedient, darf daher nicht gar zu gross sein, sondern eben nur so viel Quecksilber fassen, als den Raum zwischen je zehn Theilstrichen des Eudiometers ausfüllt.

Die bei der Berechnung der Tabelle als Einheit zu Grunde gelegte Grösse A kann jede beliebige Zahl sein; am liebsten wählt man dazu das Mittel aller Differenzen $L'-L$, $L''-L'$ etc. Diese Wahl gewährt den Vortheil, dass die Zahlen der ersten und zweiten Columne nicht zu sehr von einander abweichen und deshalb ohne erheblichen Fehler gleiche Bruchtheile von beiden Seiten abgezogen oder hinzuaddirt werden können.

Gesetzt, man habe durch die Calibrirung folgende Zahlen erhalten:

11,5 22,1 32,8 43,4 54,2

und man setze: 11,5 = 10,7 (die mittlere Differenz), so entsprechen den Zahlen:

11,5 22,1 32,8 43,4 54,2

die Capacitäten:

10,7	21,4	32,1	42,8	53,5
	(2 × 10,7)	(3 × 10,7)	(4 × 10,7)	(5 × 10,7)

Da aber die erste Columne der Tabelle nur ganze Zahlen enthält, so werden durch Subtraction gleicher Bruchtheile auf beiden Seiten geradezu die Millimeter:

11 22 32 43 54

den Capacitäten:

10,2 21,3 31,3 42,4 53,3

gleichgesetzt.

Um für die zwischen 11 und 22 liegenden einzelnen Millimeter

die correspondirenden Werthe zu finden, bedarf es hier nur einer Interpolation. Auf diese Weise ist folgende Tabelle entworfen:

Mm.		Mm.		Mm.		Mm.	
10	9,2	22	21,3	34	33,3	46	45,4
11	10,2	23	22,3	35	34,3	47	46,4
12	11,2	24	23,3	36	35,3	48	47,4
13	12,2	25	24,3	37	36,3	49	48,4
14	13,2	26	25,3	38	37,3	50	49,3
15	14,2	27	26,3	39	38,3	51	50,3
16	15,2	28	27,3	40	39,4	52	51,3
17	16,3	29	28,3	41	40,4	53	52,3
18	17,3	30	29,3	42	41,4	54	53,3
19	18,3	31	30,3	43	42,4	etc.	
20	19,3	32	31,3	44	43,4		
21	20,3	33	32,3	45	44,4		

Zum Abmessen der Quecksilbervolumina beim Calibriren bedient man sich eines an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhrchens von angemessener Capacität, dessen offenes sorgfältig abgeschliffenes Ende mit einer matten Glasplatte gut verschlossen werden kann. Es wird durch Eintauchen unter Quecksilber mit der Vorsicht, dass keine Luftbläschen darin zurückbleiben, zum Ueberfliessen gefüllt, und darauf das Uebermaass durch Auflegen und Andrücken der Glasplatte entfernt. Dabei ist Sorge zu tragen, dass die Temperatur des Metalls während des Calibrirens sich möglichst gleich bleibt; es ist daher rathsam, das Röhrchen, anstatt es beim Füllen und Ausgiessen mit der Hand zu fassen, in einen kleinen Halter einzuspannen, und überhaupt die Hände so wenig wie möglich mit dem Quecksilber in Berührung zu bringen.

Die kleinen Luftblasen, welche nach dem Eingiessen der abgemessenen Volumina im Eudiometer zwischen der Glaswand und dem Quecksilber haften bleiben, werden vor jeder Ablesung durch Berührung mit einem blanken Eisendraht sorgfältig abgelöst.

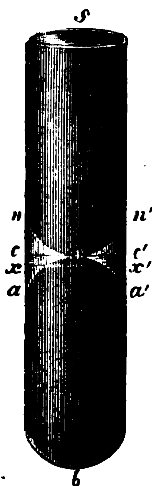
Die Genauigkeit der eudiometrischen Messungen ist an die Bedingung geknüpft, dass das Auge des Beobachters sich in vollkommen horizontaler Ebene mit der Oberfläche der Quecksilbersäule befinde. Die geringste Hebung oder Senkung des Auges zieht eine grosse scheinbare Veränderung im Stande der Quecksilbersäule nach sich. Dieser Fehler kann dadurch vermieden werden, dass man in einem Spiegelstreifen, den man dem Gesicht gegenüber fest an das vertical stehende Eudiometer anlegt, genau über der Fläche der Quecksilberkuppe hin den Mittelpunkt seines Auges fixirt. Wenn so das Auge eine feste Stellung erhalten hat, wird der Spiegel entfernt, und alsdann die Höhe der Säule an der Millimeterscala gemessen. Auf diese Weise lassen sich bei einiger Uebung noch $^1/_{10}$ Millimeter mit grosser Schärfe bestimmen.

Statt der Spiegelablesung macht Bunsen auch von einem in verticaler Richtung beweglichen, horizontal gerichteten Fernrohr Gebrauch, welches vier bis sechs Schritte vom Eudiometer entfernt aufgestellt ist. Diese Vorrichtung gewährt, abgesehen davon, dass sich die Ablesungen durch das Fernrohr mit viel grösserer Leichtigkeit ausführen lassen, besonders in Bezug auf die Messung von Gasen den grossen Vortheil, dass der Beobachter sich in weiterer Entfernung von diesen be-

findet, und nicht wie bei der Spiegelablesung eine Ausdehnung derselben durch seine Nähe zu befürchten hat.

Die mit Beachtung obiger Vorsichtsmaassregeln gemachten Bestimmungen sind noch mit einem constanten Fehler behaftet, wozu die Convexität der Quecksilbersäule Veranlassung giebt. Das Quecksilbervolumen *aoa'b*, Fig. 122, dessen Höhe durch die Linie *coc'* angegeben wird, füllt den Raum *bcoc'* nicht völlig aus; es würde, wenn die Oberfläche vollkommen eben wäre, etwa nur den Raum *bxx'* einnehmen. Jener Fehler, welchen wir Fehler des Meniscus nennen wollen, wiederholt sich aber beim Gebrauch des Eudiometers, wenn es sich in umgekehrter Stellung befindet. Denn gesetzt, man habe ein Gasvolumen *bnon'* zu messen und die Quecksilbersäule *snon'* reiche wieder bis zur Marke *coc'*, so wird jenes offenbar durch die dieser Marke zugehörende Zahl um das Volumen *naoa'n'*, d. h. um den doppelten Fehler des Meniscus, zu gering angegeben.

Fig. 122.



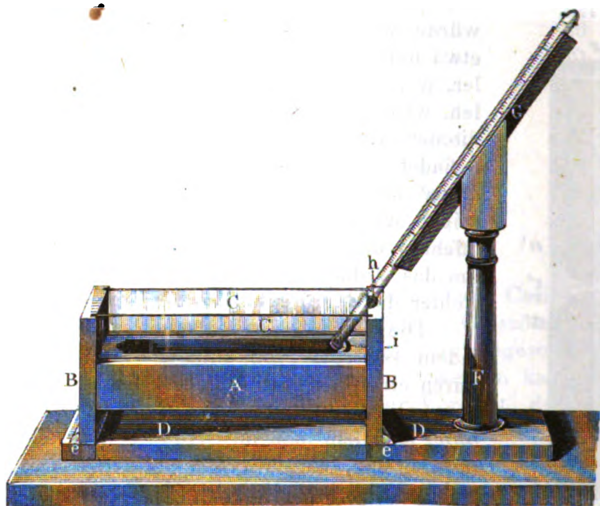
Die Grösse des einfachen Fehlers kann bei jedem Glasrohr von annähernd gleichem Caliber durch einen Versuch ein für allemal bestimmt werden. Giesst man nämlich auf die Quecksilberkuppe *aoa'*, nachdem man ihre Höhe bei *coc'* genau gemessen hat, einige Tropfen einer Auflösung von Sublimat, so verschwindet die Convexität in Folge der Bildung von Quecksilberchlorür, welches am Glase adhärirt, und das Quecksilber erhält eine vollkommen ebene Oberfläche *xx'*. Die Niveaudifferenz von *cc'* und *xx'* drückt daher den einfachen Fehler des Meniscus aus, dessen doppelter Betrag einem jeden später beobachteten Gasvolumen hinzuaddirt werden muss.

Ein Haupterforderniss zur Ausführung genauer eudiometrischer Analysen ist ein nach Norden gelegenes und gegen die Sonnenstrahlen möglichst geschütztes Local, in welchem Zugluft und Alles, was einen raschen Temperaturwechsel bewirken kann, sorgfältig vermieden werden muss. Das Eudiometer wird in der Nähe des Fensters so aufgestellt, dass das durchfallende Licht die Theilstriche dem gegenüberstehenden Beobachter möglichst sichtbar macht. Ausserdem ist Sorge zu tragen, dass ein empfindliches Thermometer, an welchem sich durch Schätzung noch Zehntel-Theilstriche genau bestimmen lassen, dicht neben dem Eudiometer und in gleicher Höhe mit dem Gasvolumen aufgehängt werde, und vor Allem die Vorsicht nicht ausser Acht zu lassen, dass zwischen jeder mit dem Gasapparate vorgenommenen Manipulation und der darauf folgenden Ablesung ein Zeitraum von wenigstens einer halben Stunde liegt, während deren das Zimmer von Niemandem betreten wird, damit das Gasvolumen sowohl wie das benachbarte Thermometer genau die Temperatur der umgebenden Luft annehmen. Nach jeder Verbrennung aber, oder nach der Zulassung von Sauerstoff, wo man genöthigt war, eine brennende Spirituslampe in die Nähe zu bringen, kann man nicht vor Ablauf einer Stunde mit Sicherheit darauf rechnen, dass die Temperaturen sich ausgeglichen haben. Es ist kaum nöthig zu bemerken, dass ein genaues Barometer, welches noch eine Bestimmung von Zehntel-Millimetern zulässt, und

dessen Höhe nach jeder Gasmessung aufs Neue abgelesen werden muss, ebenfalls zu den Erfordernissen der eudiometrischen Analyse gehört.

Fig. 123 zeigt die Construction der Bunsen'schen Quecksilberwanne, die nicht nur bei analytischen Untersuchungen, sondern überhaupt bei allen Arbeiten mit Gasen ausserordentlich bequem ist.

Fig. 123.



A ist ein Stück hartes ganz trockenes Holz, 310 bis 350mm lang und 80 bis 86mm breit, wie die Figur zeigt ausgehöhlt, der hohle Raum ist 240 bis 250mm lang, 50mm breit und ebenso tief, die Bodenfläche des hohlen Raums ist rund, mit Ausnahme eines Stücks an einem Ende, wo eine 32mm breite und 50mm lange Fläche vollkommen eben ist, auf welchen eine 3mm dicke Platte von vulkanisirtem Kautschuk fest aufgekittet ist. An *A* sind zwei Endstücke *BB*, 19mm dick, 100 bis 110mm breit und 150 bis 155mm hoch, innigst befestigt, welche unten als Stützen für *A*, und oben gleichsam als Enden einer weiteren Wanne dienen, welche von den starken Glasplatten *CC* gebildet wird, die durch Kitt innig mit *A* und *BB* befestigt sind. Die Glasplatten *CC* sind 310 bis 320mm lang und 55mm hoch; sie sind schwach geneigt, so dass sie an der unteren Kante 67 bis 70mm und an der oberen 85mm auseinanderstehen. Die Wanne steht auf einem hölzernen Gestell *DD*, auf welchem sie durch zwei Holzstreifen *ee* befestigt ist. Eine verticale Säule *F*, die auf *D* geschraubt ist, trägt die geneigte Rinne *G*, und dient zur Unterstützung des Eudiometers während des Aufnehmens und des Hineinleitens von Gasen. *h* ist ein runder geneigter Ausschnitt in *B*, der zum bequemen Anlegen der Röhren dient; *i* ist ein Einschnitt, in welchem das untere Ende der Eudiometerröhren so aufliegt, dass es nicht in den tieferen Theil der Wanne *A* fallen kann. Zum Gebrauch wird die Wanne bis auf einen Zoll vom oberen Rande der Glasplatten *CC* mit Quecksilber gefüllt, wozu ungefähr 30 bis 35 Pfd. erforderlich sind.

Es ist von Wichtigkeit, dass das Quecksilber, welches zu eudio-

metrischen Analysen dienen soll, von jeder Beimengung eines fremden Metalls, namentlich von Blei und Zinn, welche ihm die Eigenschaft, zu schmutzen und am Glase zu adhäriren, ertheilen, möglichst frei sei. Von jenen Metallen wird es am leichtesten dadurch gereinigt, dass man es in einem flachen Gefässe mit verdünnter Salpetersäure übergiesst und unter häufigem Umrühren einen Tag lang damit in Berührung lässt. Von anderen, nur die Oberfläche verunreinigenden Substanzen kann es durch blosses Filtriren befreit werden.

Man kann bei der Ausführung eudiometrischer Analysen nicht genug darauf bedacht sein, jeder Verunreinigung der zu untersuchenden Gase mit atmosphärischer Luft möglichst vorzubeugen. Daher ist schon von vornherein auf das Füllen des Eudiometers mit Quecksilber grosse Sorgfalt zu verwenden. Wenn man auf die gewöhnliche Weise Quecksilber in das offene Ende einer Röhre eingiesst, so bleiben unzählige Luftblasen an der Glaswand, zwischen ihr und dem Quecksilber, haften; die grösseren derselben können zwar durch Berührung mit einem blanken Draht oder dadurch entfernt werden, dass man eine grosse Luftblase auf- und niedersteigen lässt, allein eine Menge mikroskopischer Bläschen bleiben dennoch zurück, welche dann beim späteren Einlassen des zu untersuchenden Gases von diesem fortgerissen werden, und sein Volumen, wenn auch nur um etwas, so doch vergrössern. Jenem Uebelstande hat Bunsen durch Anwendung eines Trichters abgeholfen, in dessen Halse eine enge Glasröhre von der Länge des Eudiometers mit einem Korke befestigt ist. Wenn man diese in das zuvor vollkommen gereinigte, mit dem offenen Ende nach oben gekehrte Glasrohr bis auf den Boden einführt und alsdann das Quecksilber durch den Trichter eingiesst, so legt es sich, während es die atmosphärische Luft langsam vor sich herschiebt, mit spiegelblanker Oberfläche an die Glaswand an. Ist die Röhre bis zum Ueberlaufen gefüllt, so wird sie oben mit dem Daumen verschlossen, und umgekehrt unter Quecksilber geöffnet, worauf man die zu untersuchenden Gase einfüllt. Sind letztere nicht der Art, dass man sie unmittelbar aus dem Entwickelungsapparat ausströmen lassen kann, sondern müssen sie, wie es meistens der Fall ist, an einem entfernten Orte gesammelt werden, so ist es sehr zweckmässig, Glasröhren von 4 bis 6 Zoll Länge und $^3/_4$ Zoll Weite damit anzufüllen und deren Enden darauf hermetisch zu verschliessen. Unmittelbar vor dem Gebrauche wird eine solche Röhre durch Abbrechen der Spitze unter Quecksilber geöffnet und ihres Inhaltes durch Neigen in das Eudiometer entleert. (Uebrigens vergleiche man über Auffangen und Aufbewahren der Gase den Art. Gase.)

Bei den Reductionen der gemessenen Gasvolumina auf den Normalbarometer- und Thermometerstand ist natürlich auch die durch die Tension des Wasserdampfes bewirkte Ausdehnung der damit gesättigten Volumina in Rechnung zu bringen. Man würde einen grossen Fehler begehen, wollte man Gasvolumina messen, worin Wasserdampf enthalten ist, ohne das Maximum seiner Spannkraft erreicht zu haben. Sie müssen daher entweder vollkommen trocken oder ganz mit Wasserdampf gesättigt sein.

Um des zeitraubenden Trocknens der anfänglichen Gasvolumina überhoben zu sein, zieht man vor, sie von vorn herein im feuchten Zustande zu messen, vorausgesetzt, dass es ihrer Natur angemessen ist. Dies kann auf eine sehr einfache Weise dadurch erreicht werden, dass

man einen Wassertropfen von der Grösse eines Stecknadelknopfes, der an dem Ende eines Eisendrahtes hängt, mit diesem in das leere Eudiometer einführt, und im Kopfe desselben an der Glaswand abstreift, ohne die Röhre übrigens damit zu benetzen. Diese Wassermenge ist mehr als hinreichend, um bei gewöhnlicher Temperatur das nachher einzulassende Gas mit seinem Dampfe zu sättigen.

Die eudiometrische Analyse gemengter Gasarten zerfällt in zwei Theile, die Trennung der absorbirbaren Gase durch geeignete Absorptionsmittel und die Bestimmung der brennbaren Gase durch Verbrennung mit Sauerstoff.

Obschon es nicht an Stoffen fehlt, welche Kohlensäure, schweflige Säure und andere Gasarten leicht und vollständig absorbiren, so eignen sich doch nur wenige und auch diese nicht in jeder Form zu eudiometrischen Bestimmungen. Am wenigsten entsprechen Flüssigkeiten diesem Zwecke. Ihre grössere oder geringere Absorptionsfähigkeit für die meisten Gase, besonders bei den gasometrischen Methoden von Bunsen, die Schwierigkeit, sie nach beendeter Absorption wieder zu entfernen, ferner die meistens nicht genau in Rechnung zu bringende Tension ihrer Dämpfe, welche bei der Kalilauge mit ihrer Concentration wechselt, und endlich die Unmöglichkeit, über einer am Glase adhärirenden Flüssigkeitsschicht ein Gasvolumen genau zu messen, geben zu einer so grossen Menge nicht zu beseitigender Fehlerquellen Veranlassung, dass man bei diesen Methoden auf sie gänzlich Verzicht leisten muss.

Bunsen wendet deshalb nur solche Substanzen an, welche die beiden sehr wesentlichen Bedingungen erfüllen, dass sie ein möglichst geringes Volumen einnehmen, und dass sie mit Leichtigkeit in das Eudiometer ein- und ausgeführt werden können. Jenem Zwecke entsprechen am vollkommensten kleine an einem Draht befestigte Kugeln. Kalihydrat, Phosphor oder Chlorcalcium werden auf die Weise zu Kugeln geformt, dass man sie im geschmolzenen Zustande in eine Pistolenkugelform von etwa 6 Millim. innerem Durchmesser eingiesst, während das Ende eines blanken Clavier- oder besser Platindrahtes bis in die Mitte derselben hineinragt. Nach dem Erkalten sitzen sie an dem Draht fest. Um ihnen eine vollkommen runde Gestalt zu geben, schneidet man, wie bei den Bleikugeln, den angeschmolzenen Hals mit einem Messer ab.

Die Trennung der absorbirbaren Gase und die Verbrennung können nicht wohl in demselben Gefässe vorgenommen werden. Denn gesetzt, man habe Kohlensäure und Kohlenoxyd zu trennen, so ist nicht zu vermeiden, dass von der eingeführten Kalikugel kleine Mengen an der Innenseite des Eudiometers haften bleiben. Wollte man darauf in derselben Röhre das Kohlenoxyd mit Sauerstoff verbrennen, so würde von dem zurückgebliebenen Kali augenblicklich eine kleine Menge der neugebildeten Kohlensäure absorbirt werden, welche dann auf keine Weise mehr in Rechnung gebracht werden kann.

Jenem Uebelstande begegnet Bunsen durch Anwendung eines besonderen kürzeren Eudiometers, Fig. 124, von etwa 200 Millim. Länge, dessen unteres Ende ein wenig umgebogen ist. Diese Röhre, welche keine eingeschmolzenen Platindrähte besitzt, dient zur successiven Trennung aller absorbirbaren Gase, der schwefligen Säure, Kohlensäure, Salzsäure, des ölbildenden Gases, Sauerstoffs etc.; erst nachdem die-

selben entfernt sind, wird der Rückstand, welcher aus Stickstoff, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Grubengas oder anderen entzündlichen Gasen bestehen mag, in das zur Verbrennung bestimmte grössere Eudiometer übergefüllt, wobei indessen nur ein Theil des Gases verwendet zu werden braucht.

Fig. 124.



Das specielle Verfahren bei den eudiometrischen Bestimmungen gemengter Gase und die dabei anzuwendenden Vorsichtsmaassregeln lassen sich am besten durch ein Beispiel erörtern; wir wählen dazu die Analyse des durch Destillation der Steinkohlen gewonnenen Leuchtgases, welches aus Grubengas, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure, ölbildendem Gase und atmosphärischer Luft besteht, und ausserdem Dämpfe von Phenyl, Naphthalin, Benzol und anderen Kohlenwasserstoffen enthält.

Man lässt in das kleine, zu Absorptionen bestimmte Eudiometer, nachdem es auf die beschriebene Weise mit Quecksilber angefüllt und vorher noch mit einem Wassertropfen befeuchtet ist, etwa so viel Gas eintreten, dass es darin ein Volumen von 100 bis 130 Millim. Länge erfüllt. Wenn der Apparat gehörig erkaltet ist, liest man das obere Niveau der Quecksilbersäule und die Temperatur an dem daneben befindlichen Thermometer beide durch das Fernrohr nach einander ab, bestimmt darauf das Niveau des Quecksilbers in der Wanne und zuletzt den Barometerstand. Sämmtliche Daten werden gehörig notirt und dabei bemerkt, dass das gemessene anfängliche Gasvolumen sich im Maximum der Feuchtigkeit befand.

Zunächst wird die Kohlensäure durch eine Kalikugel, welche vor dem Einbringen mit Wasser angefeuchtet sein muss, absorbirt. Um die Absorption zu beschleunigen, wendet man am liebsten solche Kalikugeln an, welche ausser dem Hydratwasser noch Krystallwasser enthalten. So lange die Kugel sich im Eudiometer befindet, darf das andere Drahtende niemals über die Oberfläche des Quecksilbers in der Wanne herausragen, weil längs dem Drahte, welcher nicht vom Quecksilber benetzt wird, eine Diffundirung des abgesperrten Gases und der äusseren Luft unfehlbar eintreten würde. Nach beendeter Absorption ist das rückständige Gas durch das Kali zugleich getrocknet und als solches zu berechnen.

Zur Trennung des Sauerstoffs, welche zunächst folgt, wendet man am besten die von Liebig vorgeschlagene Mischung concentrirter Lösungen von Pyrogallussäure und Kalihydrat an. Um dieselbe in geeigneter Form in das Eudiometer einzuführen, bedient man sich einer am Platindraht befestigten, damit imprägnirten harten Coakkugel. Gleiche Theile feingepulverter Cannelkohle und Coaks werden in einer eisernen Kugelform, in der sich zugleich das Ende eines Platindrahts befindet, im Kohlenfeuer bis zur starken Rothglühhitze geglüht, und die so bereitete sehr poröse Kugel wird, sobald sie kalt ist, in die oben genannte Mischung (welche nur in dem Augenblick vorher bereitet werden muss) eingetaucht, und damit gesättigt. Man führt die Kugel darauf unmittelbar unter Quecksilber in das Eudiometer ein und lässt sie für wenigstens eine Stunde mit dem Gase in Berührung. Nachdem

die Sauerstoffabsorption beendigt ist, entfernt man die Coakkugel und führt an ihre Stelle eine von festem Chlorcalcium oder Kalihydrat ein, um das zurückgebliebene Gas vollständig zu entwässern. Nach der Entfernung der zweiten Kugel wird das Volumen wieder abgelesen und als trocken berechnet.

Zur Trennung des ölbildenden Gases welches jetzt an die Reihe kommt, wendet Bunsen eine Mischung von etwa gleichen Theilen wasserfreier und gewöhnlicher rauchender Schwefelsäure an, welche bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch erstarrt. Zu diesem Zwecke bedient man sich wieder einer an Platindraht befestigten und ganz trockenen Coakkugel, welche noch warm in das die Schwefelsäure enthaltende Gefäss eingetaucht und durch zwei- oder dreimalige momentane Berührung mit der Säure gesättigt wird; doch darf sie sich nicht übersättigen, weil sie sonst die Wände des Eudiometers zu sehr beschmutzen würde. Man führt dann die Kugel so schnell als möglich in das Eudiometer ein und lässt sie für einige Stunden mit dem Gase in Berührung. Die von der mit Schwefelsäure imprägnirten Kohle ausgehende Entwickelung von schwefliger Säure und die Tension der Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure bewirken in der Regel anstatt der Volumverminderung eine Vergrösserung desselben, und man verliert damit das gewöhnliche Kriterium für die Beendigung der Absorption. Wenn übrigens jene Kugel, nachdem sie mehrere Stunden mit dem Gase in Contact gewesen ist, beim Herausnehmen an der Luft noch weisse Dämpfe ausstösst, so darf man versichert sein, dass alles ölbildende Gas absorbirt ist und mit ihm zugleich die Dämpfe der genannten festen und flüssigen Kohlenwasserstoffe.

Ehe man zur Ablesung des neuen Gasvolumens schreitet, müssen natürlich die hineingebrachte schweflige Säure und die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure entfernt werden. Beide Zwecke erreicht man zu gleicher Zeit durch eine feuchte Braunsteinkugel. Fein gepulverter mit verdünnter Salpetersäure ausgezogener Braunstein wird mit Wasser zu einem steifen Brei angerührt und mit diesem beide Halbkugeln einer Pistolenkugelform, deren innere Wände mit ein wenig Olivenöl benetzt sind, ausgefüllt. Beim Schliessen der Form presst man das Ende eines korkzieherförmig umgebogenen Platindrahtes zwischen die Backen derselben und setzt das Ganze eine Zeit lang einer 100° C. nicht übersteigenden Temperatur aus. Indem ein Theil des Wassers verdunstet, erhält die Braunsteinkugel eine hinlängliche Consistenz, so dass sie nach dem Oeffnen, wobei man freilich sehr vorsichtig zu Werke gehen muss, an dem Drahte festsitzt. (Ihre Festigkeit lässt sich vielleicht durch Zusatz einer geringen Menge gebrannten Gypses ohne Nachtheil für ihre Brauchbarkeit erhöhen.) Eine solche Braunsteinkugel, zuvor mit einem Tropfen Wasser befeuchtet und dann behutsam in das Eudiometer eingeführt, absorbirt die schweflige Säure sehr rasch und vollständig und verwandelt ausserdem durch ihren Wassergehalt die zurückgebliebene wasserfreie Schwefelsäure in wasserhaltige, durch welche das nun erst messbare rückständige Gasvolumen zugleich getrocknet wird. Wenn man, wie es hier der Fall war, vor der Absorption des ölbildenden Gases eine Kalikugel in das Eudiometer hat einführen müssen, so kann möglicher Weise die später hinzugebrachte Säure aus den kleinen Antheilen des an den Wänden haften gebliebenen kohlensauren Kalis Kohlensäure entwickelt haben. Es ist daher

zweckmässig, dem Braunstein noch eine Kalikugel folgen zu lassen. Erst jetzt wird das Volumen gemessen und als trocken in Rechnung gebracht.

Die obige Reihenfolge der Absorption ist nicht die einzige, welche man wählen muss, im Gegentheil kann es zuweilen angemessener sein, statt der Kohlensäure zuerst das ölbildende Gas, dann jene und zuletzt den Sauerstoff zu bestimmen. In diesem Falle muss aber das anfängliche Gasvolumen durch eine Chlorcalciumkugel erst vollkommen entwässert werden, weil das Absorptionsvermögen der rauchenden Schwefelsäure durch Aufnahme von Wasserdämpfen bedeutend vermindert wird.

Wenn jenes Gasgemenge zugleich Salzsäuregas enthalten hätte, so würde man dies durch eine Kugel von möglichst wasserhaltigem krystallisirten phosphorsauren Natron, welche es rasch und vollständig absorbirt, zuerst bestimmt haben müssen.

Die Zusammensetzung der rückständigen Gase, welche aus Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd und Grubengas bestehen, wird durch Verbrennung mit Sauerstoff im grossen Eudiometer ermittelt. In dieses zuvor befeuchtete grosse Eudiometer lässt man über Quecksilber so viel von den im kleinen Eudiometer nach den Absorptionen zurückbleibenden Gasen eintreten, dass sie über der Quecksilbersäule ein Volumen von 100 bis 180 Millim. Länge einnehmen. Dieses Volumen wird mit Beobachtung aller bereits angedeuteten Vorsichtsmaassregeln genau gemessen und darauf mit einem Ueberschuss von Sauerstoff vermischt, welcher Ueberschuss um so grösser sein muss, je mehr Sauerstoff das brennbare Gas bei der Verpuffung verzehrt; diese Vorsichtsmaassregel ist nothwendig, um bei sehr dichten Kohlenwasserstoffgasen eine zu heftige Explosion zu vermeiden. Zur Entwickelung des Sauerstoffs bedient man sich eines kleinen, aus einer gewöhnlichen Gasleitungsröhre geblasenen Retörtchens, welches man durch den Hals mit reinem fein gepulvertem und scharf getrocknetem chlorsauren Kali zur Hälfte füllt, worauf das vordere Ende des Halses über der Spirituslampe ein wenig umgebogen wird. Man bringt das Salz über einer kleinen Spirituslampe zum Schmelzen; wenn die freie Gasentwickelung lange genug gedauert hat, so dass man versichert sein kann, dass die letzten Spuren der atmosphärischen Luft aus dem kleinen Apparate durch den Sauerstoff verdrängt sind, lässt man dies Gas direct aus dem gekrümmten Ende des Retortenhalses unter Quecksilber langsam in das Eudiometer aufsteigen.

Das neue Volumen wird abermals, aber nicht früher als eine oder anderthalb Stunden nach Zulassung des Sauerstoffs, nebst Barometer- und Thermometerstand bestimmt, und dann die explosive Mischung durch den elektrischen Funken entzündet. Um zu verhindern, dass das Gas im Momente der Explosion aus der Röhre herausgeschleudert wird, presst man das offene Ende des Eudiometers auf die Kautschukplatte, welche am Boden der Quecksilberwanne sich befindet. Obgleich die Verbrennungen (namentlich wenn die Mischung sehr reich an Kohlenwasserstoff ist) nicht selten von einer so starken Wärmeentwickelung begleitet sind, dass im Innern der Röhre Quecksilber sublimirt und dabei die Wände mit einer schwarzen undurchsichtigen Metallhaut überzieht, und dass man der vollen Kraft beider Hände bedarf, um das Eudiometer fest genug auf die Kautschukplatte niederzudrücken, so hält doch jedes gute Eudiometer von den angegebenen Dimensio-

nen trotz der dünnen Glaswand jenen starken Druck aus, ohne zu zerspringen, vorausgesetzt, dass die Platindrähte recht innig mit dem Glase zusammengeschmolzen sind. Eben weil letzteres um so schwieriger ist, je dickere Wände eine Glasröhre hat, ist die Gefahr des Zerspringens bei stärkeren Eudiometern viel grösser. Wiederholte Versuche haben gezeigt, dass ein gutes Bunsen'sches Eudiometer von den angegebenen Dimensionen die Verpuffung eines Gases (Aethyl) erträgt, welches sein $6^{1}/_{2}$faches Volumen Sauerstoff zur Verbrennung bedarf, selbst als von dem reinen Gase ein Volumen angewandt wurde, welches über der Quecksilbersäule eine Länge von 90 Millim. einnahm. Aber ein solches dichtes Gas muss mit seinem 25fachen Volumen Sauerstoff oder atmosphärischer Luft vermischt werden, um die Heftigkeit der Explosion so viel als nöthig zu vermindern.

Der Gebrauch der Kautschukplatte macht noch eine Vorsichtsmassregel nöthig, deren Vernachlässigung zu einem nicht unbedeutenden Fehler Veranlassung geben kann. Wenn man nämlich die Platte ohne Weiteres unter Quecksilber bringt, so bleibt sie mit einer dünnen Luftschicht überzogen, welche sich in Folge der starken Erschütterung des Eudiometers im Augenblick der Explosion, die natürlich auch dem Kautschuck mitgetheilt wird, ablöst, und dann in Form einer grossen Luftblase in dem Eudiometer emporsteigt. Diese Fehlerquelle wird dadurch vollkommen beseitigt, dass man das Kautschuk zuvor mit einer Sublimatlösung anfeuchtet. Mit diesem Ueberzuge in Quecksilber gebracht, überzieht es sich in Folge der Reduction des Quecksilberchlorids zu Chlorür mit einer seine Oberfläche bedeckenden Schicht von Calomel, unter der sich nicht das kleinste Luftbläschen mehr befindet.

Nach der Verbrennung lässt man durch gelindes Neigen des von dem unterliegenden Kautschuk noch immer fest verschlossenen Eudiometers das Quecksilber langsam in demselben in die Höhe steigen und liest nach Verlauf von wenigstens einer Stunde das neue Volumen wie früher ab.

Die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure wird durch eine angefeuchtete Kalikugel absorbirt, das verminderte Volumen abermals gemessen und zuletzt in dem nun trockenen Gasrückstande, welcher nur noch aus Stickstoff und dem unverbrannten Sauerstoff bestehen kann, letzterer durch Verbrennung mit Wasserstoff bestimmt.

Es ist für diesen Zweck von grosser Wichtigkeit, dass das Wasserstoffgas vollkommen rein, namentlich von den riechenden Kohlenwasserstoffen frei sei, welche das aus Zink bereitete Gas immer in geringer Menge begleiten. Die beste und vielleicht einzige Methode, sich dasselbe von absoluter Reinheit zu verschaffen, ist die Wasserzersetzung durch den galvanischen Strom. Bunsen bedient sich dazu des Fig. 125 abgebildeten kleinen Apparates. Derselbe besteht aus einer kleinen Digerirflasche, in deren Bauch dicht über dem Boden ein starker Platindraht *a* eingekittet ist. Auf dem Boden, in Contact mit jenem Draht, befindet sich eine Schicht von Zinkamalgam *b* und darüber mit destillirter arsenikfreier Schwefelsäure versetztes ausgekochtes Wasser, welches den übrigen Theil der Flasche bis *s* anfüllt, so dass zwischen dem Kork und der Oberfläche des Wassers nur noch ein höchstens einen Zoll breiter freier Raum liegt. An dem in den Kork luftdicht eingekitteten Platindraht *d* hängt in einiger Entfernung von dem

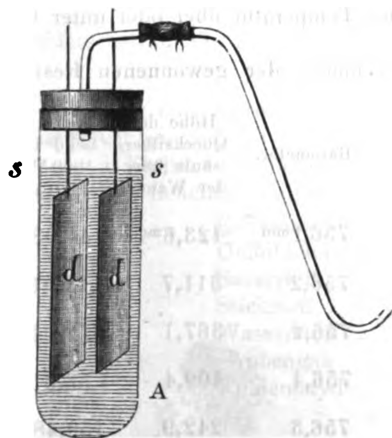
Zinkamalgam ein Platinstreifen *c*. Verbindet man nun den über den Kork hervorragenden Theil des Drahtes *d* mit dem negativen Pol zweier Elemente der Bunsen'schen Kette, und den unteren, das Zinkamalgam berührenden Draht *a* mit dem positiven Pol, so entwickelt sich an dem Platinstreifen *c* chemisch reiner Wasserstoff, während aller Sauerstoff sich mit dem Zink zu schwefelsaurem Zinkoxyd vereinigt. Das Gasleitungsrohr ist noch durch ein mit geschmolzenem Chlorcalcium gefülltes Röhrchen *f* unterbrochen, um das hindurchstreichende Gas zu trocknen. Ehe man es jedoch in das Eudiometer eintreten lässt, muss es sich wenigstens $^1/_2$ Stunde lang ununterbrochen frei entwickelt haben, damit man versichert sein kann, dass auch die letzten Spuren atmosphärischer Luft aus dem Apparate ausgetrieben sind. Das mit überschüssigem Wasserstoff gemischte trockene Volumen wird dann nach vorhergegangener Ablesung mit Beobachtung der angeführten Vorsichtsmaassregeln durch den elektrischen Funken explodirt, und die Volumverminderung nach völligem Erkalten des Apparates durch eine letzte Messung bestimmt.

Fig. 125.



Wenn, wie es mitunter vorkommt, der Stickstoffgehalt eines Gasgemenges den der brennbaren Gase so sehr überwiegt, dass der elektrische Funken dieselben nicht mehr entzündet, so ist man gezwungen, ausser dem zur Verbrennung erforderlichen Sauerstoff eine gewisse Menge Knallgas hinzuzulassen. Zur Darstellung desselben kann der in Fig. 126 abgebildete kleine Apparat dienen. Die Röhre *A* ist eine gewöhnliche Probirröhre von etwas starkem Glase, welche bis zu *ss* mit ausgekochtem destillirten, durch ein Paar Tropfen Schwefelsäure angesäuertem Wasser gefüllt wird. Das offene Ende der Röhre ist durch einen mit einem Gasleitungsrohr versehenen Korke verschlossen, durch welchen ausserdem zwei Platindrähte hindurchgehen, an deren unteren Enden zwei als Elektroden dienende, einander gegenüberstehende Platinplatten befestigt sind. Wenn man die über den Kork hervorragenden Enden der Drähte mit den Polen einer galvanischen Säule von zwei Bunsen'schen Ele-

Fig. 126.



menten in leitende Verbindung setzt, und das sich zuerst entwickelnde Gas eine Viertelstunde lang frei austreten lässt, so hat man nachher chemisch reines Knallgas, dessen Anwendung vor einer künstlichen Mischung Sauerstoff und Wasserstoff den Vortheil gewährt, dass keine weitere Messung seines Volumens erforderlich ist.

Um die bei dem obigen Verfahren nach einander beobachteten Gasvolumina mit einander vergleichbar zu machen, bedarf es einer Reduction derselben auf Normaldruck und Normaltemperatur. Es bezeichne V das am Eudiometer abgelesene und dann, mit Berücksichtigung der für den Meniscus anzubringenden Correction, nach der Tabelle berichtigte Gasvolumen, B den gleichzeitig beobachteten Barometerstand, b die dem Luftdruck entgegenwirkende Quecksilbersäule im Eudiometer, deren Höhe durch die Differenz des unteren und oberen Niveaus in Millimetern angegeben wird, t^0 die Temperatur des Gases beim Ablesen, und endlich V' das auf 0° C. und 1000 Millimeter Druck reducirte Volumen, so erhält man für letzteres nach bekannten Gesetzen den Ausdruck

$$\frac{V \times (B - b)}{1000 \times (1 + 0{,}003665\, t^0)} = V',$$

wenn das Gasvolumen im trockenen Zustand und bei einer 0° C. übersteigenden Temperatur gemessen ist. Für die Reduction eines unter 0° C. gemessenen Volumens gilt die Formel:

$$\frac{V \times (B - b) \times (1 + 0{,}003665\, t^0)}{1000} = V'.$$

Bei der Reduction der mit Wasserdampf gesättigten Volumina hat man für die Tension desselben eine besondere Correction vorzunehmen. Bezeichnet man mit T die in Millimetern ausgedrückte Spannkraft der Wasserdämpfe bei der Temperatur t^0, so ist

$$V' = \frac{V \times (B - b - T)}{1000 \times (1 + 0{,}003665\, t^0)},$$

oder:

$$V' = \frac{V \times (B - b - T) \times (1 + 0{,}003665\, t^0)}{1000},$$

je nachdem die Messungen bei einer Temperatur über oder unter 0° C. vorgenommen sind.

Als Beispiel für solche Berechnung der gewonnenen Resultate möge folgende Analyse dienen:

	Beob. Vol.	Temperatur.	Barometer.	Höhe der Quecksilbersäule über der Wanne.	Corr. Vol. bei 0° C. und 1000 Millim. Druck.
Gasvolum. nach dem Ueberfüllen. (feucht).	149,6	16,0	756,1mm	423,6mm	45,08 (1)
Nach Zulassung v. O. (feucht).	280,1	16,2	756,2	311,7	113,91 (2)
N. d. Verbrennung (feucht).	205,7	16,1	756,2	367,1	72,94 (3)
Nach Absorpt. d. CO_2. (trock.).	163,6	16,1	756,4	409,4	53,61 (4)
Nach Zulassung v. H. (trocken).	328,7	16,0	756,5	242,9	159,48 (5)
N. d. Verbrennung. (feucht).	136,3	16,0	756,5	436,7	39,44 (6)

Aller Sauerstoff, welcher in dem nach Absorption der Kohlensäure zurückgebliebenen Volumen (4) enthalten war, hat sich bei der nachherigen Verbrennung mit überschüssigem Wasserstoff vereinigt und macht demnach den dritten Theil des verschwundenen Volumens aus, nämlich $\frac{159,48 - 39,44}{3} = 40,01$ Vol. Sauerstoff. Der Rest $53,61 - 40,01 = 13,60$ Vol. muss Stickstoff gewesen sein. Wenn man diesen Stickstoffgehalt von dem anfänglichen Volumen (1) subtrahirt, so erhält man die Menge der in den obigen Formeln mit A bezeichneten brennbaren Gase $= 31,48$ Vol. Die Quantität des gesammten zum anfänglichen Volumen (1) hinzugelassenen Sauerstoffs ergiebt sich durch Subtraction des Vol. (1) von Vol. (2). Er beträgt 68,83 Vol. Hiervon der bei der ersten Verpuffung unverbrannt gebliebene Sauerstoff $= 40,01$ abgezogen, giebt die mit den brennbaren Gasen in Verbindung getretene Sauerstoffmenge $B = 28,82$ Vol. Die gebildete Kohlensäure C wird durch die Differenz der Vol. (3) und (4) ausgedrückt ($72,94 - 53,61 = 19,33$ Vol. CO_2).

Es beträgt also die Summe der brennbaren Gase (A) 31,48
der damit verbrannte Sauerstoff . (B) 28,82
die gebildete Kohlensäure . . . (C) 19,33

Hieraus berechnet sich nach den oben gegebenen drei Formeln

$$x = A - C$$

$$y = \frac{2B - A}{3}$$

$$z = C - \frac{(2B - A)}{3}$$

worin x, y, z die unbekannten Volumina Wasserstoff, Grubengas und Kohlenoxyd bedeuten,

$$x = 31,48 - 19,33 \qquad = 12,15$$

$$y = \frac{2 \times 28,82 - 31,48}{3} \qquad = 8,72$$

$$z = 19,33 - \frac{(2 \times 28,82 - 31,48)}{3} = 10,61$$

ausserdem beträgt der Stickstoffgehalt $= 13,60$

Zusammen 45,08.

Berechnet man hiernach, wie viel Stickstoff, Wasserstoff, Grubengas und Kohlenoxyd die 88,54 Volumprocente enthalten, welche in dem ersten Eudiometer unabsorbirt zurückblieben, so erhält man für das analysirte Leuchtgas folgende procentische Zusammensetzung:

Kohhlensäure . . .	2,50
Oelbildendes Gas . .	5,73
Sauerstoff	3,23
Stickstoff	26,71
Wasserstoff	23,86
Grubengas	17,13
Kohlenoxyd	20,84
	100,00.

Es versteht sich von selbst, dass das obige Verfahren, die Zusammensetzung brennbarer Gasgemenge zu bestimmen, sich nicht bloss auf

solche Mischungen beschränkt, welche die eben genannten Gase enthalten; durch Anwendung derselben Methode lassen sich ebensowohl Gasgemenge anderer Natur analysiren, wobei man nur andere Formeln der Berechnung zum Grunde legen muss [1]) (s. S. 971 u. folgd.).

Die in der angegebenen Weise von Bunsen vervollkommneten eudiometrischen Methoden empfehlen sich durch die Einfachheit der Apparate und durch die Leichtigkeit, mit welcher die Untersuchung an-

Fig. 127.

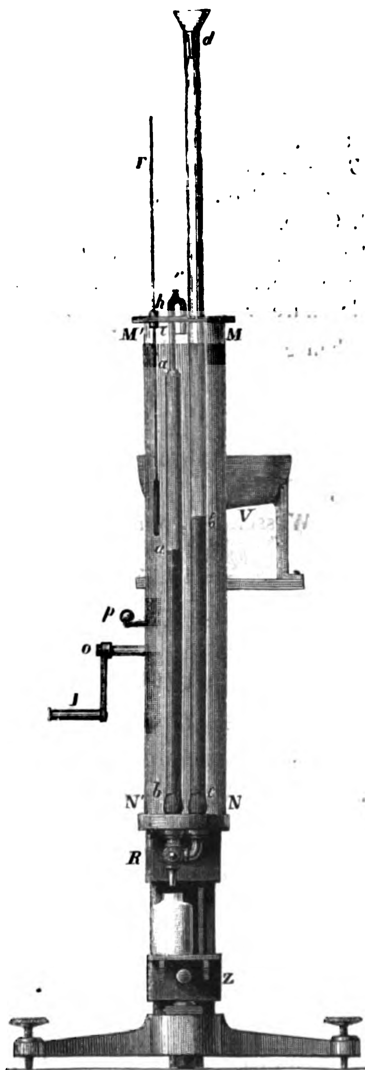
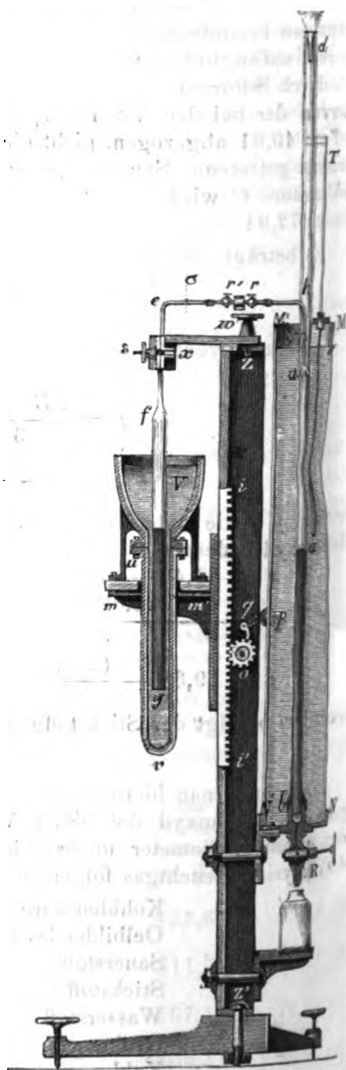


Fig. 128.



---

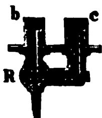
[1]) Pogg. Annal. Bd. XLVI, S. 622.

zuführen ist, während sie zugleich in Bezug auf Empfindlichkeit und Genauigkeit kaum etwas zu wünschen übrig lassen. Bei ihrer Anwendung ist es aber nöthig, dass ein Zimmer von ziemlich constanter Temperatur ausschliesslich für solche endiometrische Untersuchungen bestimmt ist; dann ist es bei jeder Untersuchung nothwendig, dass zwischen je zwei Volumbestimmungen wenigstens $^1/_2$ Stunde verfliesse, damit das Gas in dem Eudiometer vollständig die Temperatur der umgebenden Luft annehme. Diese Uebelstände sind von geringer Bedeutung, wo es sich seltner um Gasanalysen handelt, sie werden aber sehr lästig, wenn eine grosse Reihe von Gasanalysen schnell nach einander gemacht werden sollen.

Um solchen Uebelständen abzuhelfen, haben Regnault und Reiset[1]) den Apparat so construirt, dass das Eudiometer in einem mit Wasser gefüllten Cylinder steht, wodurch das im Eudiometer enthaltene Gas in wenigen Minuten auf die Temperatur des äusseren Mediums abgekühlt wird, was einerseits wesentlich die zu einer Analyse nöthige Zeit abkürzt, und andererseits einen besonderen Raum für solche Untersuchungen überflüssig macht.

Der sinnreiche Apparat der genannten Chemiker besteht wesentlich aus zwei Theilen, die willkürlich auseinandergenommen oder zusammengesetzt werden können. Der erste Theil, die Messröhre (*le mesureur*), dient zum Messen des Gases bei bekanntem Druck, Temperatur und Feuchtigheitszustand. In dem zweiten Theil, der Absorptionsröhre oder dem Arbeitsraum (*le laboratoire*), wird das Gas mit den verschiedenen absorbirenden Reagentien zusammengebracht. Die Messröhre *ab*, Fig. 127 und 128, hat 15 bis 20^{mm} inneren Durchmesser, sie ist in Millimeter getheilt und endigt oben in eine gekrümmte Capillarröhre *ahr*; das untere Ende dieser Röhre ist in eine gusseiserne Fassung *NN'* eingekittet, welche mit zwei Tubulaturen *b*, *c* und einem Hahn *R* versehen ist. In den zweiten Tubulus *c* ist eine gerade, an beiden Enden offene Röhre *cd* eingekittet, welche denselben Durchmesser mit *ab* hat und auch in Millimeter eingetheilt ist. Der Hahn *R*, Fig. 129, ist doppelt durchbohrt, man kann daher beliebig die Verbindung zwischen beiden Röhren *ab* und *cd* herstellen oder jede derselben für sich nach aussen communiciren lassen. Die beiden Röhren mit der gusseisernen Fassung bilden zusammen einen manometrischen Apparat, der in den Glascylinder *MM' NN'* eingeschlossen ist, welcher Cylinder mit Wasser gefüllt und dadurch während der Dauer einer Analyse auf constanter, durch das Thermometer *T* angegebener Temperatur erhalten wird. Der manometrische Apparat ist auf einem gusseisernen Träger *ZZ'* befestigt, und dieser mit Stellschrauben versehen, wodurch die Röhren *ab*, *cd* vollkommen senkrecht gestellt werden können.

Fig. 129



Die Absorptionsröhre *gf* ist unten offen und endigt oben in eine gekrümmte Capillarröhre *fer*. Diese Röhre taucht in eine kleine Quecksilberwanne *V*, die von Gusseisen oder besser von Guttapercha

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXVI, p. 333; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIII, S. 183.

ist; Fig 130 und 131 zeigen die Construction dieser Wanne, welche auf einem Tischchen *mm'* befestigt ist, welches man nach Belieben mittelst der gezahnten Stange *ii'* und des Triebrads *o*, das durch die Kurbel *l* in Bewegung gesetzt wird, längst des verticalen Träger *ZZ'* heben oder senken kann. Der Sperrkegel *q* erlaubt, die gezahnte Stange und damit auch die Wanne *V* in jeder beliebigen Stellung festzuhalten. Das an dem Sperrkegel angebrachte Gegengewicht *p* erleichtert die Handhabung.

Fig. 130.

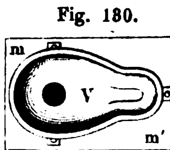
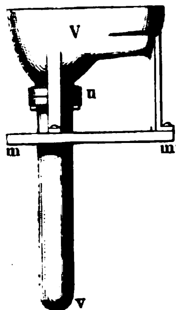


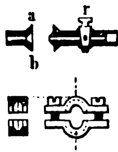
Fig. 131.



Die Enden der die Messröhre und die Absorptionsröhre schliessenden Capillarröhren sind in zwei kleine stählerne Hähne *rr* eingekittet, deren scheibenförmige Enden genau auf einander abgeschliffen sind. Fig. 132 und 133 zeigen die Einrichtung von diesem Theil des Apparats. Es ist äusserst wichtig, dass die Haarröhrchen so in die Hähne eingekittet sind, damit nicht der geringste Raum zwischen den Glasröhren und den stählernen Tubulaturen bleibe, weil sonst hier wechselnde Mengen Gas zurückgehalten, und dadurch die Genauigkeit der Analyse beeinträchtigt würde.

Die beiden Hähne werden gegeneinandergedrückt durch die Schraubenklemmen von Messing (Fig. 133), welche conisch ausgeschnitten sind und an der Basis einen etwas spitzeren Winkel bilden, als die an einanderstossenden Hähne (Fig. 132); dadurch werden die letzteren mit grosser Kraft zusammengedrückt, so dass sie, wenn sie vorher mit geschmolzenem Kautschuk überzogen sind, vollkommen gasdicht schliessen.

Fig. 132 u. 133.



Die Absorptionsröhre wird durch die Zwenge *x* (Fig. 128), welche inwendig mit Kork ausgekleidet ist, in einer unveränderlichen senkrechten Lage gehalten, während sie durch die Schraube *w* in die nöthige Entfernung von *ZZ'* gebracht ist. Es ist daher sehr leicht, die Absorptionsröhre abzunehmen oder zu befestigen, ohne dem Zerbrechen des Capillarröhrchens *fer'* ausgesetzt zu sein.

Die Messröhre *ab* ist bei *a* mit den gewöhnlichen Platindrähten zum Durchschlagen des elektrischen Funkens versehen.

Die Analyse eines Gemenges von atmosphärischer Luft und Kohlensäure wird am besten die Art des Arbeitens mit diesem Apparat erläutern. Man füllt zuerst die Messröhre *ab* ganz mit Quecksilber, welches man durch die Röhren *cd* eingiesst, bis es durch den Hahn *r* ausfliesst, worauf dieser geschlossen wird. Die Absorptionsröhre *gf* wird gleichfalls mit Quecksilber gefüllt, indem man sie von der Zwenge *x* losmacht und vollständig in die Quecksilberwanne *V* eintaucht, während der Hahn *r'* offen ist; um endlich die Capillarröhre *fer'* ganz zu füllen, saugt man mit dem Mund durch eine mit einem Kautschuktubus versehene Glasröhre, deren Rand man an dem oberen Theil der Tubulatur *r'* anbringt. Sobald das Quecksilber auch hier ausfliesst, wird der Hahn geschlossen, die Absorptionsröhre an ihren Platz geschraubt und die Hähne *rr'* an einander befestigt.

Man lässt hierauf das zu untersuchende Gas, welches man in einer

passenden kleinen Glocke gesammelt hat, in die Absorptionsröhre übertreten. Dieses Ueberfüllen geschieht in der Wanne *V* selbst, welche man zuerst niedergelassen hat, bis das untere Ende der Messröhre nur noch wenige Millimeter unterhalb des Quecksilbers *V* steht. Nachdem die Wanne *V* wieder gehoben und dann durch Oeffnen der Hähne *rr'* das Quecksilber durch den Hahn *r* aus der Messröhre ausgeflossen ist, tritt das Gas von *gf* in die Messröhre über. Sobald das Quecksilber in der Capillarröhre *fe* zu steigen beginnt, so wird der Hahn *r* so weit geschlossen, dass es in der Röhre *fer'* langsam steigt; man schliesst den Hahn *r'* in dem Augenblick, wenn die Quecksilbersäule ein an der horizontalen Röhre *er* in geringer Entfernung von dem Hahne *r'* ange-

Fig. 184.

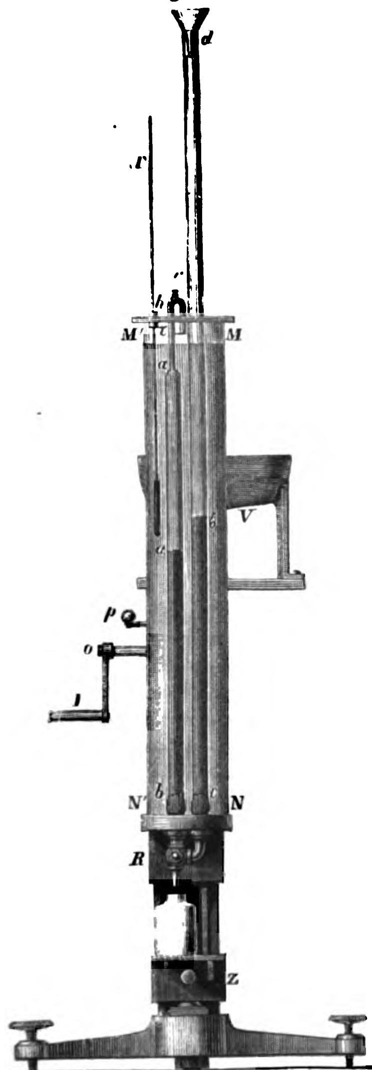
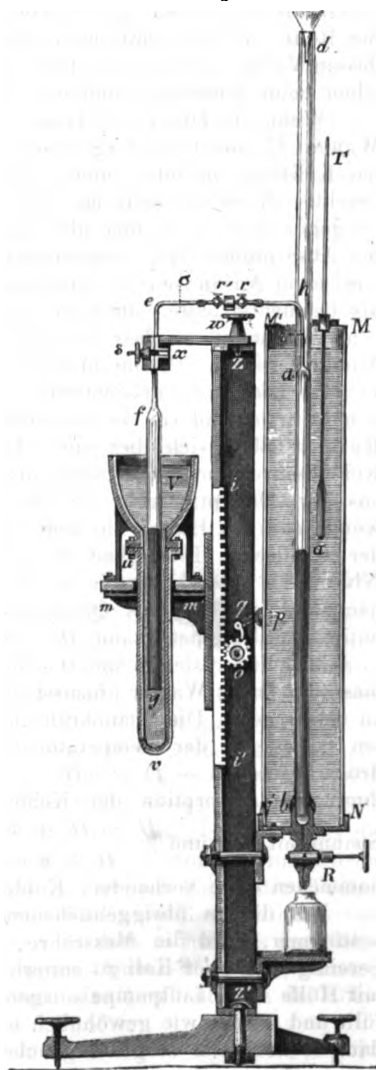


Fig. 185.



brachtes Zeichen σ erreicht. Man regulirt hierauf die Höhe des Quecksilbers so, dass der höchste Punkt der convexen Oberfläche des Metalls *nab* auf einen bestimmten Theilstrich α einsteht; man liest nun sogleich den Unterschied in der Höhe der beiden Quecksilbersäulen auf der Scala der Röhre *cd* ab, während zu gleicher Zeit die Temperatur des Wassers im Cylinder und die Höhe des Barometers beobachtet werden.

Es sei nun t die Temperatur des Wassers, welche während der ganzen Analyse constant erhalten wird, f die Spannkraft des Wasserdampfes bei dieser Temperatur, V das Volumen des Gases, H die Barometerhöhe und h der Unterschied der Quecksilberhöhe in beiden Röhren oder die Höhe der von Gas getragenen Quecksilbersäule; $H + h - f$ ist dann die Elasticität des trockenen Gases. Das Gas in der Messröhre ist immer mit Wasserdampf **gesättigt**, weil die Wände der Röhre *ab* stets mit einer kleinen Quantität Wasser benetzt sind, dessen Volum constant ist, da es nur die Menge ist, welche das Quecksilber beim Aufsteigen, indem es die Röhre füllt, nicht mitnimmt.

Wenn der Druck des Gases bestimmt ist, so wird, nachdem die Wanne V zuerst niedergelassen ist, ein Tropfen einer concentrirten Kalilauge mittelst einer gebogenen Pipette in die Röhre *ef* gebracht. Nachdem man eine grosse Menge Quecksilber in die Röhre *cd* gegossen hat, werden die Hähne *rr'* geöffnet, worauf das Gas in die Absorptionsröhre übergeht und hier mit dem kaustischen Kali, welches beim Ausfliessen des Quecksilbers die Wände der Röhre vollständig befeuchtet hatte, auf einer grossen Oberfläche in vollständige Berührung kommt, so dass die Absorption der Kohlensäure in wenigen Minuten erfolgt. Wenn man es für passend hält, kann man die Absorption noch mehr erleichtern, indem man das Gas ein- oder zweimal von *fg* in *ab* und von hier wieder in *fg* treten lässt; Regnault und Reiset haben sich überzeugt, dass nach der zweiten Operation die Kohlensäure immer vollständig absorbirt war. Endlich muss das Gas aus der Absorptionsröhre in die Messröhre zurückgebracht werden, wobei man den Hahn *r'* in dem Augenblick schliesst, wenn die Spitze der alkalischen Flüssigkeit das Zeichen σ erreicht. Man bringt das Niveau des Quecksilbers in der Röhre *ab* wieder auf α, misst den Höhenunterschied (h') des Quecksilbers in den Röhren *ab* und *cd*, und notirt den Barometerstand H'. Sollte die Temperatur t des Wassers in dem Cylinder sich geändert haben, so müsste man vorher etwas warmes oder kaltes Wasser hinzusetzen, um die frühere Temperatur wieder zu bekommen. Die Spannkraft des trockenen von Kohlensäure befreiten Gases bei der Temperatur t ist daher $(H' + h' - f)$; folglich drückt $(H + h - f) - (H' + h' - f) = H - H' + h - h'$ die durch die Absorption der Kohlensäure bewirkte Verminderung der Spannkraft aus, und $\frac{H - H' + h - h'}{H + h - f}$ ist die in dem trocken angenommenen Gase vorhandene Kohlensäuremenge.

Um die im übriggebliebenen Gas enthaltene Sauerstoffmenge zu bestimmen, wird die Messröhre abgenommen, sorgfältig mit Wasser gereinigt, um alles Kali zu entfernen, dann mit Fliesspapier und zuletzt mit Hülfe einer Luftpumpe ausgetrocknet, darauf mit Quecksilber gefüllt und wieder wie gewöhnlich mit *r'* verbunden. Die Wanne V wird dann so hoch wie möglich gehoben, während man aus dem Hahn R Quecksilber ausfliessen lässt, worauf die Hähne *rr'* vorsichtig geöffnet

werden, damit die Quecksilbersäule von der Messröhre in die Röhre *ar* fliesst. Der Hahn *r* wird geschlossen, wenn das Ende der Quecksilbersäule ein zweites Zeichen τ auf dem verticalen Theil von *ah* erreicht hat, man bringt jetzt das Quecksilber der Messröhre *ab* in das Niveau von α und bestimmt dann die Niveaudifferenz h'' und die Barometerhöhe H''. Die Elasticität des Gases ist jetzt $H'' + h'' - f$; die Menge desselben hat sich gegen die vorige Ablesung um ungefähr $^1/_{3000}$ verringert, weil diese geringe Quantität beim Abnehmen der Absorptionsröhre verloren geht; dieser Verlust ist zu klein, um die Genauigkeit der Analyse zu beeinträchtigen, da das Gas von Neuem gemessen wird.

Es wird nun eine hinreichende Menge von Wasserstoff in die Absorptionsröhre gebracht, und von dort sogleich in die Messröhre übergefüllt, wo es mit dem darin enthaltenen Gase genau gemischt wird, indem man das Gemenge mehrere Mal von der Messröhre in die Absorptionsröhre und von hier in jene zurücktreten lässt; endlich bringt man es in die Röhre *ab* zurück, wobei die dünne Quecksilbersäule wieder bei dem Zeichen τ einstehen muss. Das Niveau des Quecksilbers in der Röhre *ab* wird wieder auf α gebracht und dann der Unterschied der beiden Quecksilbersäulen h''' sowie die Barometerhöhe H''' notirt.

$H''' + h''' - f$ ist dann der Druck der gemengten Gase. Ehe man jetzt den elektrischen Funken durchschlagen lässt, muss das Haarröhrchen *rah* vollständig mit Quecksilber gefüllt sein, damit das ganze Gasgemenge zur Verbrennung kommt. Nach der Verpuffung werden die Hähne *rr'* vorsichtig geöffnet, um die Quecksilbersäule in *rah* wieder bis zum Zeichen τ zurücktreten zu lassen. Nachdem nun die Quecksilbersäule in *ab* wieder auf α eingestellt ist, wird die Elasticität des übrig gebliebenen Gasgemenges gemessen; sie ist gleich $(H'''' + h'''' - f)$; folglich ist $(H''' + h''' - f) - (H'''' + h'''' - f) = H''' - H'''' + h''' - h''''$ die Elasticität des bei der Verbrennung verschwundenen Gasgemenges.

Weiter ist $^1/_3\,(H''' - H'''' + h''' - h'''')$ die Elasticität des Sauerstoffs, welcher im Gasgemenge vom Druck $(H'' + h'' - f)$ enthalten war, und $^1/_3\,\dfrac{(H''' - H'''' + h''' - h'''')}{H'' + h'' - f}$ ist das Verhältniss des in dem kohlensäurefreien Gasgemenge enthaltenen Sauerstoffs. Es ist leicht, daraus die im ursprünglichen Gase enthaltene Sauerstoffmenge abzuleiten.

Bei diesem Verfahren braucht man also keine calibrirten Röhren, da man das gleiche Volumen der Gase beibehält und nur den Druck bestimmt. Regnault und Reiset bemerken aber weiter, dass man ihren Apparat auch so anwenden kann, dass man umgekehrt den Druck constant behält und nur die Volumveränderung misst, in welchem Fall jedoch die Röhre *ab* genau calibrirt sein muss, was sich übrigens mit Leichtigkeit ausführen lässt. Man braucht sie hierzu nur mit Quecksilber anzufüllen, und indem man das Wasser bei constanter Temperatur erhält lässt man das Quecksilber allmälig ausfliessen, indem man dem Hahn *R* allmälig die Stellung giebt, dass es nur aus der Röhre *ab* ausfliesst; man wägt das ausgeflossene Quecksilber und bemerkt sich den Theilstrich, an welchem jedesmal das Quecksilber in der Röhre *ab* stand.

Frankland und Ward haben einen ähnlichen Apparat für volumetrische Gasanalyse construirt, welcher sich in seiner mechanischen

Einrichtung dem Apparat von Regnault und Reiset genau anschliesst, während die Art der volumetrischen Bestimmungen wesentlich verschieden ist, und eine grössere Genauigkeit in der Ablesung gewährt; zu gleicher Zeit ist die Manipulation besonders beim Untersuchen schwerer Kohlenwasserstoffgase, wie Aethyl, Methyl, wesentlich erleichtert.

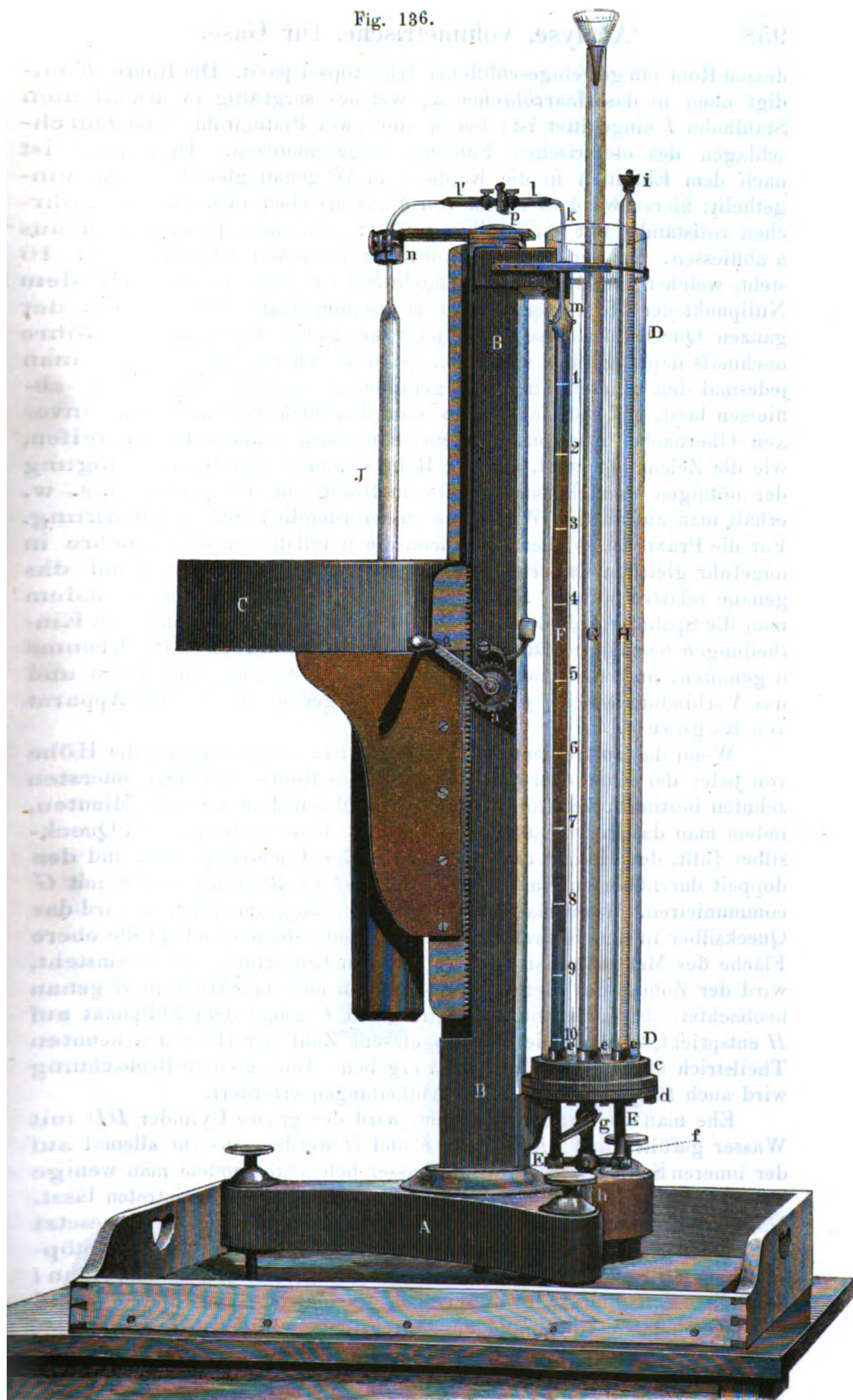
Bei diesem Apparat ist die Bestimmung der Gasvolumina durchaus unabhängig vom Druck und der Temperatur der Atmosphäre. In Bezug auf die Tension des Wasserdampfes und die Unterschiede in der Dichtigkeit des Quecksilbers tritt Selbstcorrection ein. Jede Volumveränderung giebt sich zu erkennen durch eine möglichst grosse Veränderung in der Quecksilbersäule, so dass selbst kleine Volumveränderungen noch leicht geschätzt werden können; man erhält daher beim Ablesen sogleich das wahre und corrigirte Volumen oder eine Zahl, aus welcher sich dieses sogleich durch die einfachste arithmetische Rechnung ableiten lässt. Dieser Apparat macht daher den Gebrauch eines besonderen Zimmers von constanter Temperatur für Gasanalysen überflüssig, und die Genauigkeit der Resultate wird nicht beeinträchtigt durch einzelne Irrthümer bei der Bestimmung der Ausdehnung der Gase durch Wärme, der Tension des Wasserdampfs und des Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers.

Dass der Experimentator während des Verlaufs des Experiments sogleich die corrigirten Resultate seines Versuchs sieht, ist sowohl bequem als zeitersparend und daher ganz besonders wichtig, wenn eine grössere Anzahl von Analysen hinter einander zu machen sind.

Fig. 136 ist eine photographische Abbildung des Apparats, welche daher ganz genau die Dimensionen der einzelnen Theile giebt. *A* ist ein Dreifuss, wie gewöhnlich mit Stellschrauben; er trägt die verticale Säule *BB*, an welcher auf der einen Seite die bewegliche Quecksilberwanne *C* von Guttapercha mit gezahnter Stange und Triebrad *aa* befestigt ist, und auf der anderen Seite der Glascylinder *DD* mit seinem Inhalt. Dieser Cylinder ist 36 Zoll hoch und im Innern 4 Zoll weit, sein unteres Ende ist fest in einen eisernen Ring *c* gekittet, dessen untere Fläche vollkommen wasserdicht auf die Trägerfläche *d* mit Hülfe eines vulcanisirten Kautschukrings geschraubt werden kann. Durch die runde eiserne Platte *d* gehen drei Röhrchen, welche unterhalb der Platte mit dem T-Stück *EE* in Verbindung stehen. In diese Röhrchen passen drei Hütchen oder Kappen *eee*, an welche vier kleine Schrauben befestigt sind, um sie auf die unten in dem Röhrchen befindliche Kautschukplatte fest anzudrücken. Durch diese Einrichtung können die in die Hütchen eingekitteten Glasröhren leicht vertical gestellt werden. *EE* ist mit einem doppelt durchbohrten Hahn *f* und mit einem einfachen Hahn *g* versehen, wodurch dann die Röhren in *DD* beliebig mit einander oder jede für sich mit dem Ausflussrohr *h* in Verbindung gesetzt werden können.

FGH sind 3 Glasröhren, welche vollkommen dicht in die Kappen *eee* eingekittet sind. *F* ist nur wenig kürzer als der Glascylinder; *H* ist dagegen zweckmässig 3 oder 4 Zoll länger. Diese Röhren sind von 15 bis 20 Millim. innerem Durchmesser, aber möglichst von gleichem Caliber, damit nicht Verschiedenheiten durch die Capillarität hervorgebracht werden. Die Röhre *G* ist etwas weiter und geht bis zu einer passenden Höhe über den Cylinder hinauf. *H* ist der Länge nach genau in Millimeter getheilt; es hat an seiner Spitze einen kleinen Trichter *i*, in

Fig. 136.

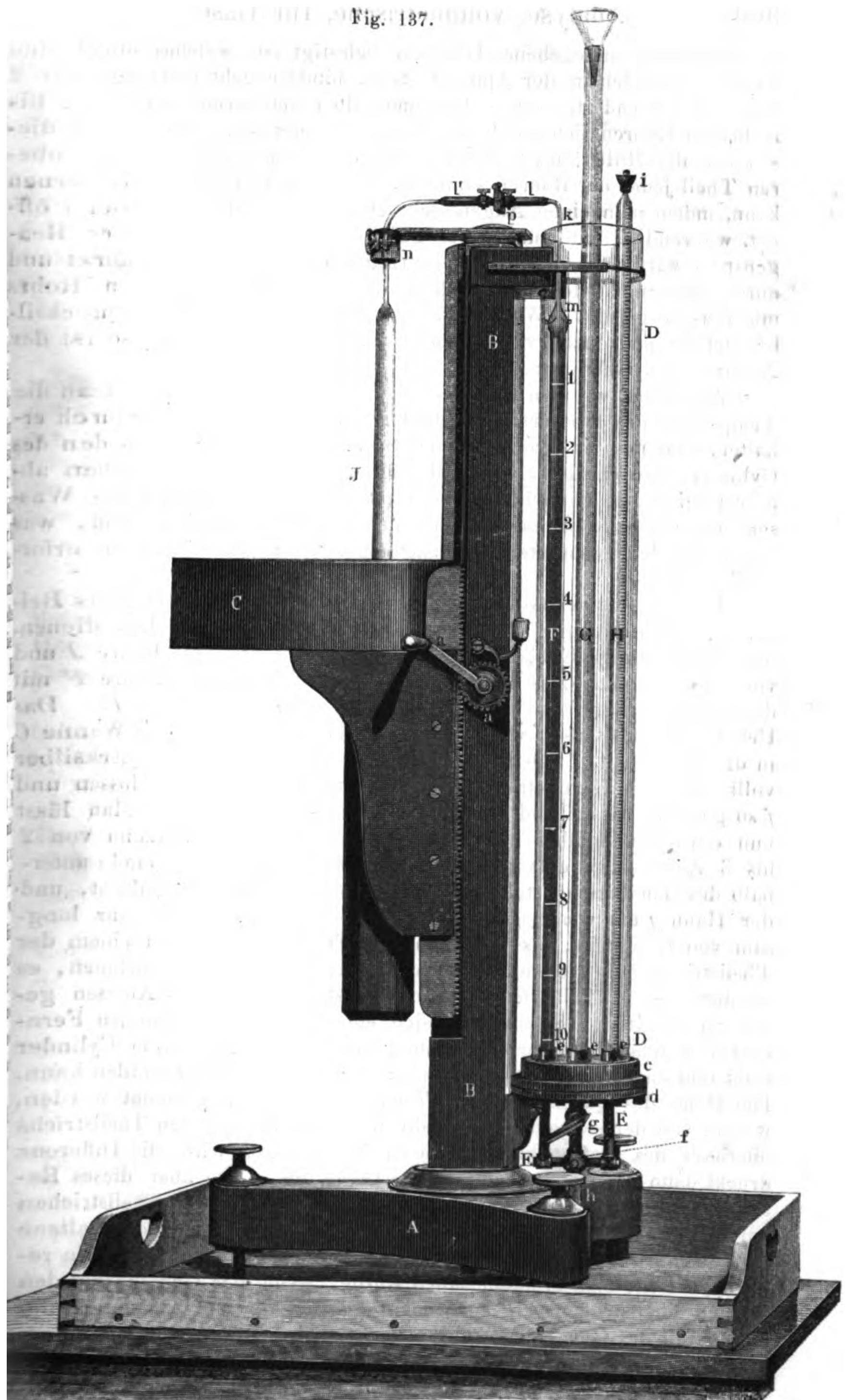


dessen Rohr ein gut eingeschliffener Glasstöpsel passt. Die Röhre *F* endigt oben in das Haarröhrchen *k*, welches sorgfältig in den kleinen Stahlhahn *l* eingekittet ist; bei *m* sind zwei Platindrähte zum Durchschlagen des elektrischen Funkens eingeschmolzen. Dies Rohr ist nach dem Einkitten in die Kappe *e* in 10 genau gleiche Theile eingetheilt; hierzu ward es zuerst von *g* aus bis oben an das Capillarröhrchen vollständig mit Quecksilber gefüllt; man lässt dasselbe dann aus *h* abfliessen, bis der höchste Punkt der convexen Oberfläche bei *k* steht, welcher Punkt vorher so angebracht ist, dass er genau mit dem Nullpunkt der Millimeterscala auf *H* zusammentrifft. Das Gewicht der ganzen Quecksilbermasse wird jetzt sorgfältig bestimmt, die Röhre nochmals damit gefüllt und dann so in 10 Theile getheilt, dass man jedesmal den zehnten Theil des gefundenen Gewichts Quecksilber abfliessen lässt, und jedesmal genau dann den höchsten Punkt der convexen Oberfläche bezeichnet, indem man einen dünnen Kupferstreifen, wie die Zeichnung zeigt, auf das Rohr schraubt. Bei Berücksichtigung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln in Bezug auf Temperatur u. s. w. erhält man auf diesem Wege eine ausserordentlich genaue Calibrirung. Für die Praxis ist es ebenso bequem, die Metallstreifen auf der Röhre in ungefähr gleichen Entfernungen anzubringen, ohne Rücksicht auf das genaue relative Volum, das man nachträglich genau bestimmt, indem man die Spannkraft desselben Volumens Gas für die verschiedenen Eintheilungen bestimmt. Die Absorptionsröhre *J* wird durch die Klemme *n* gehalten, und steht mit dem Haarröhrchen *k* durch den Hahn und das Verbindungsstück *l'p* in Verbindung, genau wie bei dem Apparat von Regnault.

Wenn das Instrument so weit fertig ist, so muss zuerst die Höhe von jeder der neun oberen Theilstriche des Rohrs über dem untersten zehnten bestimmt werden. Dies geschieht leicht in wenigen Minuten, indem man das Instrument genau einstellt, dann das Rohr *G* mit Quecksilber füllt, den Hahn *l* und den Stöpsel des Trichters *i* öffnet und den doppelt durchbohrten Hahn *f* so stellt, dass die Röhren *F* und *H* mit *G* communiciren. Wenn man nun den Hahn *g* langsam öffnet, so wird das Quecksilber in den Röhren *F* und *H* langsam steigen; sobald die obere Fläche des Metalls genau auf der neunten Eintheilung auf *F* einsteht, wird der Zufluss des Metalls abgeschlossen und seine Höhe in *H* genau beobachtet; da der zehnte Theilstrich auf *F* genau dem Nullpunkt auf *H* entspricht, so muss die jetzt abgelesene Zahl der Höhe den neunten Theilstrich über diesem Nullpunkt ergeben. Eine gleiche Beobachtung wird auch für jede der anderen Abtheilungen erfordert.

Ehe man den Apparat braucht, wird der grosse Cylinder *DD* mit Wasser gefüllt, und die Röhren *F* und *H* werden ein- für allemal auf der inneren Seite mit destillirtem Wasser befeuchtet, indem man wenige Tropfen durch den Hahn *l* und den Trichter *i* in jede eintreten lässt. Nachdem die drei Röhren dann mit einander in Communication gesetzt sind, giesst man so viel Quecksilber in *G*, dass es bis *i* steigt, dessen Stöpsel dann fest geschlossen wird. Sobald das Quecksilber bei dem Hahn *l* auszufliessen beginnt, wird dieser auch geschlossen. Die Röhren *F* und *H* sind scheinbar vollständig mit Quecksilber gefüllt, aber es befindet sich noch eine unmerkbare Schicht Luft zwischen dem Metall und den Glaswandungen; um diese Luft zu entfernen, werden die Röhren *F* und *H* mit der Ausflussröhre *h* verbunden, an welche letztere ein nicht in

Fig. 137.



der Zeichnung angegebenes Glasrohr befestigt ist, welches durch den Tisch, auf welchem der Apparat steht, hindurchgeht und ungefähr 2 Fuss unter *h* endigt, so dass das Quecksilber hier ausfliessen kann, bis in beiden Röhren sich ein leerer Raum gebildet hat. Wenn man diesen von der Hülfsröhre *G* füllt, so wird sich ein Luftbläschen im oberen Theil jedes der Röhren sammeln, welches man nun leicht entfernen kann, indem man einen Augenblick den Hahn *l* und den Stöpsel *i* öffnet, während *G* mit Quecksilber gefüllt ist. Ein gewöhnliches Regensrohr wird nun über das hervorragende Ende von *H* gestürzt und durch Aussaugen der Luft mittelst eines kleinen heberartigen Rohr mit Wasser gefüllt. Wenn dann das Absorptionsrohr *J* mit Quecksilber gefüllt und durch die Klammer mit *l* verbunden wird, so ist der Apparat zum Gebrauch fertig.

An Orten, wo man eine grössere Wasserleitung hat, kann man die Temperatur des Wassers im Cylinder *DD* ganz constant dadurch erhalten, dass man es direct von der Strassenleitung auf den Boden des Cylinders fliessen lässt, während man den Ueberschuss von oben ableitet; bei dieser Vorrichtung verändert sich die Temperatur des Wassers innerhalb 12 Stunden nicht mehr als etwa um $^1/_{10}$ Grad, was selbst bei den genauesten Untersuchungen kaum eine Correction erfordern dürfte.

Um die Art des Gebrauchs des Apparats zu zeigen, mag als Beispiel die Beschreibung der Analyse von atmosphärischer Luft dienen. Man bringt einige Cubikzoll kohlensäurefreier Luft in die Röhre *J* und von hier, dadurch dass man die Hähne *ll'* öffnet und die Röhre *F* mit dem Ansflussrohr *h* in Verbindung setzt, in die Messröhre *F*. Das Ueberfüllen des Gases wird hier erleichtert, indem man die Wanne C in die Höhe hebt. Sobald die Luft mit einigen Tropfen Quecksilber vollkommen in *F* eingetreten ist, so wird der Hahn *l* geschlossen und *f* so gedreht, dass *F* und *H* mit *h* in Verbindung kommen. Man lässt nun etwas Quecksilber ausfliessen, bis in *H* ein leerer Raum von 2 bis 3 Zoll Länge entstanden ist, und das Metall in *F* gerade unterhalb des Theilstrichs steht. Der Hahn *f* wird dann umgedreht, und der Hahn *g* ein wenig geöffnet, so dass das Quecksilber ganz langsam von *G* eintritt, bis seine höchste Fläche in *F* genau einem der Theilstriche auf diesem Rohr entspricht; wir wollen annehmen, es sei der sechste Theilstrich. Um die Einstellung und das Ablesen genau zu erhalten, bedient man sich eines kleinen horizontalen Fernrohrs, welches in einer Entfernung von etwa 6 Fuss vom Cylinder steht und an einer senkrechten Stange auf und ab bewegt werden kann. Die Höhe des Quecksilbers in *H* muss nun genau bestimmt werden, worauf von der so gefundenen Zahl die Höhe des sechsten Theilstrichs oberhalb des Nullpunktes der Scala *H* abgezogen wird; die Differenz drückt dann das wahre Volumen des Gases aus. Um aber dieses Resultat mit dem der späteren Ablesungen, die an anderen Theilstrichen auf *F* gemacht sind, vergleichen zu können, so wird die so erhaltene Zahl, welche offenbar die Spannkraft des Gases ausdrückt, auf die reducirt, welche man erhalten haben würde, wenn das Gas bis auf den zehnten Theilstrich von *F* ausgedehnt wäre. Da nun bekanntlich die Spannkraft des Gases umgekehrt proportional dem Volumen ist, so erhält man die Reduction einfach, indem man die wie angegeben erhaltene Zahl mit $^6/_{10}$ oder 0,6 multiplicirt; im Allgemeinen wird jede

Spannkraftbestimmung, die bei irgend einem Theilstrich auf *F* gemacht ist, auf die Spannkraft derselben Gasmenge, ausgedehnt bis zum zehnten Theilstrich, reducirt, indem man die Zahl mit einem Bruch multiplicirt, dessen Nenner 10, und dessen Zähler die Zahl der Eintheilung ist, bei welcher die Bestimmung gemacht wurde.

Da die Temperatur während der ganzen Dauer der Analyse constant erhalten ward, so ist hierfür keine Correction nöthig. Auch jeder Einfluss des Luftdrucks auf das Volumen des Gasgemenges ist hier ausgeschlossen, der Barometerstand ist daher nicht zu beobachten; und da endlich noch die Tension des Wasserdampfs in *F* genau ausgeglichen wird durch die in *H*, so findet in dieser Hinsicht schon eine Selbstcorrection statt.

Nachdem nun Wasserstoffgas in derselben Weise wie die atmosphärische Luft in das Rohr gebracht ist, und das Gesammtvolumen der Gase von neuem bestimmt ist, so lässt man den elektrischen Funken mittelst der Platindrähte bei *m* durch das Gemenge schlagen. Die Bestimmung des nach der Verpuffung bleibenden Gasvolumens beendigt die Analyse. Im Folgenden sind beispielsweise die Resultate der Analyse der atmosphärischen Luft zusammengestellt.

Angewendetes Luftvolumen
(bestimmt beim fünften Theilstrich auf *F*).

Beobachtete Höhe der Quecksilbersäule in *H*	673,0mm
Höhe des fünften Theilstrichs über 0	383,0
Corrigirte Spannkraft des Gases	290,0
	0,5
Corrigirte Spannkraft des Gasses beim zehnten Theilstrich	145,00mm

Volumen nach Zufügen von Wasserstoff
(bestimmt beim sechsten Theilstrich).

Beobachtete Höhe der Quecksilbersäule	772,3mm
Höhe des sechsten Theilstrichs über 0	304,0
Corrigirte Spannkraft des Gases	468,3mm
	0,6
Corrigirte Spannkraft des Gases beim zehnten Theilstrich	280,98mm

Volumen nach der Verpuffung
(bestimmt bei dem fünften Theilstrich).

Beobachtete Höhe der Quecksilbersäule in *H*	763,3mm
Höhe des fünften Theilstrichs über 0	383,0
Corrigirte Spannkraft des Gases	380,3mm
	0,5
Corrigirte Spannkraft des Gases beim zehnten Theilstrich .	190,15mm

Resultate der Analyse.

Volumen der atmosphärischen Luft	145,00mm
Darin Sauerstoffgas	30,276

Daher in 100 Luft:

Stickstoff . . .	79,120
Sauerstoff . . .	20,880
	100.

So ist die Art der Operation, wenn die Theile auf *F* genau gleichen Volumen entsprechen; ist dies nicht der Fall, so erhält man den zur Multiplication anzuwendenden Decimalbruch, wenn man die relativen Volumina zwischen den verschiedenen Theilstrichen nach der oben angegebenen Methode abschätzt, oder alle Ablesungen für dieselbe Analyse bei demselben Theilstrich macht; wird im letzteren Fall der zehnte Theilstrich genommen, so entsprechen die abgelesenen Zahlen unmittelbar dem wahren und corrigirten Volumen. Wird aber ein anderer Theilstrich genommen, so ist es nur nöthig, von dieser Zahl diejenige abzuziehen, welche die Höhe dieses Theilstrichs über den Nullpunkt der Scala auf *H* in Millimetern angiebt, der Rest ist das wahre Volumen. Jede dieser Methoden hat für besondere Fälle eigenthümliche Vortheile; der Experimentator wird leicht im Stande sein, für den besonderen Fall der Analyse das zweckmässigste Verfahren jedes Mal auszuwählen.

Nachdem nun die hauptsächlichsten Apparate, welche in der eudiometrischen Analyse angewendet werden, beschrieben sind, haben wir weiter die Methoden anzugeben, die einzelnen Bestandtheile von Gasgemengen zu bestimmen. Diese Bestimmungen können entweder A) directe, oder B) indirecte sein.

A) Directe Bestimmungen.

Die folgenden Gase können direct durch absorbirende Körper bestimmt werden:

Sauerstoff,	Borfluorid,	
Kohlensäure,	Schwefelwasserssoff,	
Kohlenoxyd,	Cyan,	
Chlor,	Stickoxyd,	
Chlorwasserstoff,	Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_n H_n$,	
Bromwasserstoff,	Methyloxyd,	
Jodwasserstoff,	Methylchlorid,	annähernd und nur wenn mit in Alkohol kaum löslichen Gasen gemengt.
Fluorwasserstoff,	Aethylchlorid,	
Schweflige Säure,	Methyl,	
Ammoniakgas,	Aethyl,	
Methylamin,	Aethylwasserstoff,	
Chlorkohlensäure,	Propylwasserstoff,	
Kieselfluorid,	Butylwasserstoff.	

Von diesen Gasen lassen sich jedoch das Chlor und die Fluorwasserstoffsäure eudiometrisch überhaupt nicht genau bestimmen, weil das eine auf Quecksilber, das zweite auf Glas einwirkt; eine grosse Zahl der genannten Gase kommt selten mit anderen Gasen gemengt vor, und ihre Einzelbestimmung braucht deshalb hier nicht beschrieben zu werden, so dass wir uns auf die directe Bestimmung folgender Gase beschränken können: Sauerstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff, Stickoxyd, Chlor-, Brom-, Jodwasserstoff, Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_n H_n$ und $C_n H_{n+1}$ und $C_n H_{n+2}$ (mit Ausnahme des Methylwasserstoffs oder Sumpfgas).

Diese Gase lassen sich in drei Gruppen eintheilen nach ihrem Verhalten gegen zwei Hauptreagentien, nämlich gegen krystallisirtes phosphorsaures Natron und gegen Kalihydrat.

Erste Gruppe: Gase, die von krystallisirtem phosphorsaurem Natron und von Kalihydrat absorbirt werden.

Chlorwasserstoff,
Bromwasserstoff,
Jodwasserstoff.

Zweite Gruppe: Gase, die von Kalihydrat, aber nicht von krystallisirtem phosphorsauren Natron absorbirt werden.

Kohlensäure,
Schwefelwasserstoff.

Dritte Gruppe: Gase, welche weder von Kalihydrat noch von krystallisirtem phosphorsauren Natron absorbirt werden.

Sauerstoff,
Stickoxyd,
Kohlenoxyd,
Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_n H_n$,
Kohlenwasserstoffe von der Formel $(C_n H_{n+1})$ und $C_n H_{n+2}$ (mit Ausnahme des Methylwasserstoffs).

Bestimmung der Gase der ersten Gruppe.

Um die Gase dieser Gruppe von den Gasen der folgenden beiden Gruppen zu trennen, wird das krystallisirte phosphorsaure Natron, das zuerst von Bunsen dazu empfohlen ward, vorsichtig geschmolzen und in einer gewöhnlichen Kugelform auf das Ende eines Platindrahts gegossen. Diese Kugel wird dann nach dem Erkalten vorsichtig in das im Eudiometer enthaltene Gasgemenge gebracht, worauf die Absorption nach einer Stunde vollendet ist. Vor der Bestimmung des zurückbleibenden Volumens der Gase, wird nach Entfernung des Phosphats ein Kügelchen von geschmolzenem Chlorcalcium in das Eudiometer gebracht, und eine Stunde darin gelassen, um die Gase wieder auszutrocknen.

Wenn alle drei genannten Gase gleichzeitig vorhanden sind, so kann die Quantität jedes einzelnen nur in der zur Absorption angewendeten Kugel von phosphorsaurem Natron nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt werden.

Bestimmung der Gase der zweiten Gruppe.

Die Gase, welche zu dieser Gruppe gehören, werden von denen der dritten Gruppe in ähnlicher Weise wie sie eben beschrieben ist, durch Anwendung einer Kugel von Kalihydrat getrennt, welches so wasserhaltig wie möglich sein muss, vor dem Einbringen in das Gas aber noch jedes Mal befeuchtet wird. Die Absorption der genannten Gase erfordert jedenfalls mehrere Stunden, und sind die absorbirbaren Gase in dem Gemenge in verhältnissmässig geringer Menge vorhanden, so sind 12 bis 18 Stunden nöthig.

Um zu erkennen, ob die Absorption vollständig erfolgt ist, wird die Kalikugel herausgezogen, abgewaschen und wieder in das Eudiometer gebracht, worauf auch nach einer Stunde keine weitere Volumverminderung eintreten darf.

Bei Anwendung der manometrischen Apparate von Regnault und Reiset oder von Frankland und Ward wendet man einen oder zwei Tropfen einer concentrirten Lösung von Kalihydrat zur Absorption an, die dann in wenigen Minuten vollständig erfolgt.

Die Trennung der beiden Gase dieser Gruppe erhält man, wenn das Gasgemenge sauerstofffrei ist, dadurch dass man mittelst einer

titrirten Lösung von Jod die Menge von Schwefelkalium in dem gebrauchten Kalihydrat bestimmt; das Resultat kann aber nur dann genau werden, wenn man einerseits ein bedeutendes Gasvolumen zur Untersuchung anwandte, und andererseits das Kalihydrat vor dem Gebrauch absolut frei von Schwefelkalium oder anderen reducirenden Substanzen war. Es ist hierbei weiter nöthig, das absolute Gasvolumen des angewendeten Gases zu bestimmen, um die Menge des gefundenen Schwefelwasserstoffs in Rechnung bringen zu können.

Zweckmässiger wendet man zur Trennnng beider Gase zuerst eine Kugel von Eisenoxydhydrat an, welche den Schwefelwasserstoff fortnimmt, worauf man die Kohlensäure durch Kalihydrat absorbiren lässt.

Bestimmung der Gase der dritten Gruppe.

Von den hierher gehörenden Gasen können die zwei, Sauerstoff und Stickoxyd nach ihrem bekannten Verhalten begreiflich nicht gleichzeitig vorhanden sein; ist eines dieser beiden Gase vorhanden, so muss es zuerst entfernt werden, ehe man zur Trennung der übrigen Gase dieser Gruppe schreitet. In Bunsen's Eudiometer wendet man zur Absorption des Sauerstoffs am besten eine Coakskugel an, welche mit einer gesättigten frisch bereiteten Lösung von pyrogallussaurem Kali getränkt ist (s. S. 943). Die Absorption geht nicht sehr rasch vor sich, und wenn der Gehalt an Sauerstoff ziemlich bedeutend ist, muss man zwei- oder dreimal frische Kugeln einführen, ehe aller Sauerstoff absorbirt ist. Das Gas muss darnach durch eine Kugel von festem Kalihydrat oder Chlorcalcium getrocknet werden.

In den oben beschriebenen manometrischen Apparaten wird der Sauerstoff rasch bestimmt. Man bringt das Gas zuerst in die Messröhre zur Bestimmung des Volumens, und bringt dann mittelst einer gebogenen Pipette in die Absorptionsröhre einen Tropfen concentrirter Kalilauge und sogleich darauf zwei oder drei Tropfen einer gesättigten Lösung von Pyrogallussäure. Lässt man das Gas nun aus der Messröhre in die Absorptionsröhre treten, so werden beim Abfliessen des Quecksilbers deren innere Wände vollständig mit den Flüssigkeiten befeuchtet, was die Absorption wesentlich erleichtert; um diese zu beschleunigen, lässt man das Gas wieder von der Absorptionsröhre in die Messröhre zurücktreten, und wiederholt diese Operation einige Male; in 10 oder höchstens 15 Minuten ist dann die Absorption vollständig. Um ganz sicher zu gehen, ist es zweckmässig, nach dem Ablesen das Gas noch einige Minuten mit der Absorptionsflüssigkeit in Berührung zu bringen, um sich zu überzeugen, dass sich das Gasvolumen nicht mehr verringert.

Die Bestimmung von Stickoxyd lässt sich in einem gewöhnlichen Eudiometer nicht gut ausführen, während diese Operation in den manometrischen Apparaten keine besondere Schwierigkeiten bietet. Man hat hier zwei Bestimmungsmethoden. Häufig wendet man eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul an, welche man mit dem Gasgemenge in innige Berührung bringt. Da diese Flüssigkeit zugleich ein wenig von den anderen Gasen löst, so muss man vermeiden, zu viel davon zu nehmen; eine Schicht von 5 bis 10 Millimeter wird meistens hinreichend sein; die Absorptionsröhre wird hierbei von dem Apparat abgenommen, und ihr Inhalt in der Wanne wenigstens eine Viertelstunde tüchtig geschüttelt, da besonders die letzten Spuren Stick-

xyd nur langsam absorbirt werden. Nach dem Ablesen muss das Gas riederholt mit der Eisenlösung geschüttelt werden, bis keine Gasverinderung mehr erfolgt. Dieses Verfahren ist nur wenig zweckmässig, renn Stickoxyd in grösserer Menge, und besonders wenn zugleich Stickxydul vorhanden ist, da das letztere sich leicht in wässerigen Flüssigeiten löst.

Die zweite Methode der Bestimmung des Stickoxyds beruht auf er Umwandlung desselben in salpetrige Säure oder Untersalpetersäure eim Zusammenbringen mit freiem Sauerstoff, welche Producte von alilauge augenblicklich absorbirt werden, während der überschüssige auerstoff sich leicht durch pyrogallussaures Kali entfernen lässt. Man erfährt hierbei in folgender Weise. Nachdem das Volumen des Gaes in der Messröhre bestimmt ist, wird es in der Absorptionsröhre mit inem Tropfen concentrirter Kalilösung in Berührung gebracht; man ässt nun zu dem Gasgemenge Sauerstoffgas, eine Blase nach der aneren, allmälig hinzutreten, so lange noch Absorption stattfindet. Nachem darauf durch zwei oder drei Tropfen einer gesättigten Lösung von yrogallussäure der überschüssige Sauerstoff absorbirt ist, wird das olumen des Gases bestimmt; die hier gefundene Differenz ist der Gehalt n Stickoxyd. Diese Methode ist genau und schnell auszuführen, ie Resultate sind befriedigend, wenn das Stickoxyd mit Stickoxydul und nit ölbildendem Gas oder Aethylwasserstoff gemengt ist; es ist aber ioch nicht untersucht, ob dieses Verfahren bei Gegenwart anderer Kohlenwasserstoffe auch noch brauchbar ist, da möglicher Weise die Intersalpetersäure und salpetrige Säure auf manche leicht oxydirbare Kohlenwasserstoffe oxydirend einwirken, ehe sie von Kali absorbirt verden können.

Das Kohlenoxyd wird selten direct bestimmt zu werden brauchen; auf indirectem Wege lässt es sich genau nach der unten zu beschreibenden Weise bestimmen. Wenn es jedoch mit mehr als drei nderen brennbaren und nicht absorbirbaren Gasen gemengt ist, so lässt sich die Zusammensetzung des Gemenges auf eudiometrischem Wege nicht bestimmen, wenn nicht vorher das Kohlenoxyd direct bestimmt war. Diese directe Bestimmung kann sowohl in einem gewöhnlichen kurzen Eudiometer, wie in der Absorptionsröhre der manometrischen Apparate vorgenommen werden, nachdem man es, nach der von Berthelot entdeckten interessanten Reaction, zuerst in Ameisensäurehydrat umgewandelt hat. Eine befeuchtete Kugel von Kalihydrat, die an einen Platindraht gegossen ist, wird zu dem Ende in das Gasgemenge eingeführt; das Eudiometer oder die Absorptionsröhre wird in ein kleines mit Quecksilber gefülltes Becherglas gestellt, das Ganze in einem Wasserbade allmälig auf 100° C. erhitzt, und diese Temperatur ungefähr 60 Stunden unterhalten. Da das Kohlenoxyd hierbei als Ameisensäure vollständig absorbirt ist, so giebt die Volumverminderung direct den Gehalt an Kohlenoxyd.

Eine genaue Methode, die Kohlenwasserstoffe C_nH_n von den Kohlenwasserstoffen C_nH_{n+1} und C_nH_{n+2} zu trennen, verdanken wir Bunsen, der zu diesem Zweck eine gesättigte Lösung von wasserfreier Schwefelsäure in Nordhäuser Vitriolöl anwendet; diese Säure absorbirt jene Kohlenwasserstoffe äusserst schnell, während sie auf die Gase von der Zusammensetzung C_nH_{n+1} und C_nH_{n+2} durchaus keine Einwirkung zeigt. Bunsen's Verfahren hierbei ist oben S. 914 angegeben, wo die

Bestimmung des ölbildenden Gases nach dieser Methode beschrieben ward. In einem manometrischen Apparat ist die Ausführung dieser Methode noch leichter. Die gemischten Gase werden, nachdem sie gemessen sind, in die vollkommen trockene Absorptionsröhre gebracht, worauf man ein Coakskügelchen, welches mit einem Gemenge von gleichen Theilen wasserfreier und Nordhäuser Schwefelsäure gesättigt ist, in das Gas bringt. Das Gas kann zuerst durch ein Kügelchen von Chlorcalcium getrocknet sein, was aber unnöthig ist, wenn man die Säuren von der angegebenen Stärke anwendet. Die Absorption ist ungefähr in einer Stunde vollständig, aber es ist besser, die Säurekugel zwei Stunden mit dem Gase in Berührung zu lassen. Nach der Entfernung des Coakskügelchens enthält das Gas eine bedeutende Menge schwefliger Säure und Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure, welche beiden Gase beim Hinzubringen einiger weniger Tropfen einer gesättigten Lösung von doppelt-chromsaurem Kali fast augenblicklich entfernt werden. Das Gas wird dann in die Messröhre gefüllt, der Unterschied zwischen dem jetzt und dem früher gefundenen Volumen giebt den Gehalt an $C_n H_n$. Waren auch Dämpfe von den Kohlenwasserstoffen $C_n H_{n-6}$ vorhanden, so wurden diese von der rauchenden Schwefelsäure gleichzeitig absorbirt.

Es giebt keine directe Methode, die Kohlenwasserstoffe $C_n H_n$ von einander zu trennen, wenn mehrere derselben mit einander gemengt sind. Ein Verfahren, das relative Mengenverhältniss, wenn zwei solche Gase gemengt sind, mittelbar zu bestimmen, soll unten bei den indirecten Methoden der Gasanalyse beschrieben werden.

Die directe Bestimmung der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{n+1}$ und $C_n H_{n+2}$ (mit Ausnahme des Methylwasserstoffs $C_2 H_3 H$) geschieht durch Anwendung von absolutem Alkohol; die Bestimmung ist aber nur annähernd genau (besonders bei Gegenwart von Aethylwasserstoff oder Methyl, welche nahezu ein gleiches Volumen Alkohol zur Lösung brauchen), da auch die übrigen Gase nicht ganz unlöslich in dieser Flüssigkeit sind. Dennoch ist dieses Verfahren ausserordentlich anwendbar und wichtig, besonders in manchen Fällen, wie sie unten erwähnt werden sollen. Die Bestimmung kann in einem gewöhnlichen kurzen Eudiometer ausgeführt werden, wobei die Tension des Alkoholdampfes berücksichtigt werden muss; oder man wendet die Absorptionsröhre eines der manometrischen Apparate an. In jedem Fall muss das Gas mit dem Alkohol gut geschüttelt werden. Wenn die Bestimmung in einem manometrischen Apparate vorgenommen wird, so wird das Gas nach der Einwirkung des Alkohols in die Messröhre gebracht, darnach die Absorptionsröhre abgenommen, und, um sie von Alkohol vollständig zu reinigen, mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und zuletzt mit Quecksilber gefüllt, worauf sie, wieder an ihre Stelle gebracht, mit einigen Tropfen Einfach-Schwefelsäurehydrat befeuchtet wird. Das Gas, was aus der Messröhre in diese Absorptionsröhre zurückgebracht ist, giebt an die Schwefelsäure allen Alkoholdampf ab, ein Theil des letzteren ist jedoch schon in der Messröhre durch die geringe Quantität Wasser absorbirt worden; um das Gas aber ganz frei von Alkoholdampf zu erhalten, lässt man es wiederholt von einer Röhre in die andere übertreten. Dies ist jedoch selten nöthig, da die Bestimmung überhaupt nur annähernd ist, und daher kann man selbst die Anwendung der Schwefelsäure ganz unterlassen, weil der Irrthum, wel-

chen die Gegenwart einer geringen Menge von den feuchten Wänden der Messröhre unabsorbirten Alkoholdampfs veranlasst, kleiner ist als der, welcher dadurch entsteht, dass auch andere Gase von dem Alkohol absorbirt werden; beide Fehler compensiren sich jedoch einigermaassen.

Durch das gleiche Mittel kann auch der Methylwasserstoff von den Kohlenwasserstoffen C_nH_{n+1} und C_nH_{n+2} getrennt werden; aber mit Ausnahme dieses Gases giebt es keine directe Methode, die einzelnen Gase dieser Familien von einander zu trennen.

B. Indirecte Bestimmungsmethode.

Die folgenden Gase werden gewöhnlich indirect bestimmt:

Wasserstoff,	Aethyl,
Kohlenoxyd,	Propylwasserstoff,
Methylwasserstoff (Sumpfgas),	Butylwasserstoff,
Methyl,	Stickstoff,
Aethylwasserstoff,	Stickoxydulgas.

Wenn ein Gasgemenge nicht mehr als drei der genannten Gase, oder mit Einschluss von Stickstoff und Stickoxydul fünf derselben, enthält, so ist die Bestimmung leicht und genau auszuführen, indem man ein bekanntes Volumen dieses Gemenges mit überschüssigem Sauerstoff verpufft und den Verbrauch an Sauerstoff, wie auch die entstandene Kohlensäure bestimmt. Die Verpuffung wird entweder in Bunsen's langem Eudiometerrohr oder in der Messröhre des manometrischen Apparats vorgenommen unter Anwendung des elektrischen Funkens von einer kleinen Leydener Flasche, wie dies früher beschrieben ist. Das brennbare Gas wird zuerst in das Eudiometer oder in die Messröhre gebracht, sein Volumen genau bestimmt, dann ein Ueberschuss von Sauerstoff zugesetzt (welcher aus einer kleinen Retorte mit chlorsaurem Kali entwickelt wird s. S. 945), und darauf das Volumen wieder bestimmt. Nachdem dann der elektrische Funken durchgeschlagen ist, wodurch eine mehr oder weniger bedeutende Volumverminderung bewirkt ward, wird das ganze Volumen wieder gemessen, und nun die Kohlensäure, wenn solche sich gebildet hat, nach der angegebenen Methode bestimmt. Enthielt das Gemenge Stickgas, so wird nach der Absorption der Kohlensäure das Gas, welches jetzt nur Stickstoff und überschüssigen Sauerstoff enthält, mit einem Ueberschuss von Wasserstoffgas verpufft. Der dritte Theil des hierbei verschwundenen Gasvolumens entspricht dem Gehalt an Sauerstoff, und wenn diese Zahl abgezogen wird von dem nach der Absorption der Kohlensäure gefundenen Volumen, so erhält man die Menge Stickgas, die ursprünglich in dem Gasgemenge enthalten war.

Der Erfolg der indirecten Bestimmungsmethode hängt so vollständig davon ab, dass Sauerstoff und brennbares Gas in passenden Verhältnissen angewandt wurden, dass es durchaus nothwendig ist, die unerlässlichen Vorsichtsmaassregeln im Einzelnen zu beschreiben.

Wenn ein brennbares Gas mit nur wenig mehr Sauerstoff, als gerade zu seiner Verbrennung erforderlich ist, gemengt ward, so ist eine richtige Verbrennung desselben nur dann möglich, wenn man Wasserstoff oder Kohlenoxyd hat, und selbst dann nur, wenn entweder

gleichzeitig kein Stickstoff zugegen, oder wenn dieses in verhältnissmässig grosser Menge beigemengt ist.

Die intensive Hitze, welche sich bei der Verpuffung von Wasserstoff oder Kohlenoxyd entwickelt, macht die Verbrennung dieser Gase bei Gegenwart eines nur geringen Ueberschusses von Sauerstoff gefährlich, wenn das Gemenge nicht durch eine grössere Menge Stickstoff verdünnt ist, weil die Verpuffungsröhre durch die bei der Verbrennung stattfindende Erhitzung und starke Ausdehnung leicht zerbricht. Ist nur eine geringe Menge Stickstoff vorhanden, so wird dieses Gas unter den eben beschriebenen Umständen unfehlbar oxydirt werden und dadurch das Resultat fehlerhaft.

Eine andere Fehlerquelle bei Anwendung eines nur geringen Ueberschusses von Sauerstoff liegt auch darin, dass, wenn die Gase nicht sehr sorgfältig gemengt sind, ein Theil des brennbaren Gases der Verbrennung entgeht.

Es ist daher immer gewagt, selbst Wasserstoff und Kohlenoxyd mit einem nur geringen Ueberschuss von Sauerstoff zu verbrennen; wenn aber die dichteren Kohlenwasserstoffe von Methylwasserstoff aufwärts unter ähnlichen Bedingungen, und namentlich bei Abwesenheit einer grösseren Menge von Stickstoff verbrannt werden, so ist das Zerspringen des Eudiometers unvermeidlich, so dass bei Anwendung einer unbedeckten Glasröhre, die mit grosser Heftigkeit zerschmettert werden würde, der Experimentator nicht geringer Gefahr ausgesetzt wäre.

Bei Gebrauch des manometrischen Apparats findet in diesem Falle wenigstens keine persönliche Gefahr statt, wenn auch der durch das Brechen der Röhre veranlasste Schaden viel grösser ist; das Wasser und der äussere Glascylinder, welcher in der Regel das Schicksal der Messröhre theilt, werden das Umherschleudern der Glassplitter verhindern.

Bei Beobachtung der folgenden Vorsichtsmaassregeln ist sowohl Irrthum wie jede Gefahr bei solchen eudiometrischen Verpuffungen vermieden.

1) Wenn man ein Gasgemenge in dem Bunsen'schen Eudiometer verpufft, so muss man den Theil des Instruments, welcher das Gas enthält, mit einem dicken Tuch bedecken und die Röhre unterhalb des inneren Quecksilberstandes anfassen. Bei der Explosion hat nämlich der Theil der Röhre, welcher etwas oberhalb der Berührungsfläche von Quecksilber und Gas liegt, am meisten Widerstand zu leisten; hier zerbricht daher die Röhre immer zuerst und der Riss dehnt sich höchstens auf einen Zoll weit unterhalb der Oberfläche des Quecksilbers im Inneren der Röhre aus.

2) Man wende immer wenigstens doppelt so viel Sauerstoff an, als zur vollständigen Verbrennung nothwendig ist; beim Bestimmen von Sauerstoff durch Verpuffen mit überschüssigem Wasserstoff nehme man vom letzteren Gase wenigstens doppelt so viel als nöthig ist.

3) Es ist besonders nöthig, vor der Verpuffung die Gase vollständig zu mengen. Beim Gebrauch des Bunsen'schen Eudiometers lässt man zu dem Ende das Gemenge wenigstens 1 bis 2 Stunden vor der Verpuffung stehen; in einem manometrischen Apparat erhält man eine genaue Mischung, wenn man die Gase wenigstens drei- oder viermal von der Messröhre in die Absorptionsröhre und umgekehrt übertreten lässt; oder man lässt durch das in der Absorptionsröhre ent-

haltene Gasgemenge 5 bis 10 Minuten lang einen Strom Quecksilber fallen.

4) Das brennbare Gas muss mit so viel Sauerstoff gemischt werden, dass einerseits die Hitze nach der Verpuffung nicht bis zur Verflüchtigung von Quecksilber steigen kann, und andererseits doch auch hoch genug steigt, damit eine vollständige Verbrennung stattfindet. Im ersten Falle würde sich nicht bloss das Innere der Röhre mit einem schwarzen Metallpulver überziehen, sondern es würde zu gleicher Zeit unfehlbar, wenn Stickstoff zugegen ist, wenigstens ein Theil dieses Gases oxydirt werden.

Die Versuche von Gay-Lussac, Bunsen und Regnault haben gezeigt, dass beim Verpuffen von Wasserstoff mit Sauerstoff die Grenzen der Explosionsfähigkeit und die der vollständigen Verbrennung so nahe zusammenfallen, dass wenn in einem Gemenge der elektrische Funken eine Verpuffung hervorbringt, auch jedenfalls vollständige Verbrennung stattfindet. Enthalten die brennbaren Gase aber Kohlenstoff, so wird dieses bei der Verpuffung, wenn die Temperatur nicht hoch genug steigt, wenigstens theilweise nur zu Kohlenoxyd oxydirt.

Bei Anwendung eines Eudiometers von 15 bis 20 Millim. innerem Durchmesser erhält man, wie vielfache Versuche erwiesen haben, bei nachstehenden Verhältnissen zwischen brennbarem Gas und Sauerstoff eine in allen Beziehungen richtige Verbrennung, wenn die Gase vor der Explosion unter einen Druck von einer halben Atmosphäre gebracht wurden.

	Volumen des brennbaren Gases.	Volumen des Sauerstoffs.
Wasserstoff	1	1,5
Kohlenoxyd	1	1,5
Methylwasserstoff	1	5
Gase, welche 2 Aeq. Kohlenstoff in 1 Vol. Gas enthalten, wie Methyl u. a.	1	10
Gase, welche 3 Aeq. Kohlenstoff in 1 Vol. enthalten, wie Propylwasserstoff u. a. . .	1	18
Gase, welche 4 Aeq. Kohlenstoff in 1 Vol. enthalten, wie Aethyl u. a.	1	25

Diese Verhältnisse sind nun auch für Gemenge von zwei oder mehreren Gasen anwendbar. Bei Gemengen von gleichen Theilen Wasserstoff und Methyl wird man daher dieselben Sauerstoff-Verhältnisse anwenden wie beim Methylwasserstoff, bei Gemengen von gleichen Theilen Methyl und Aethyl dasselbe wie bei Propylwasserstoff u. s. w.

Wenn das brennbare Gas mit Stickstoff gemengt ist, so wirkt das letztere Gas wie ein Ueberschuss von Sauerstoff, indem es die Heftigkeit der Verpuffung mindert, und man kann daher in diesem Falle die Quantität des Sauerstoffs entsprechend vermindern. Wenn dagegen der Gehalt an Stickstoff sehr bedeutend ist, so ist nach Zusatz von hinreichend Sauerstoffgas das Gemenge möglicherweise nicht mehr explosibel, oder es ist in Folge der Verdünnung die Temperatur bei der Verpuffung nicht mehr hoch genug, so dass nur eine unvollständige Verbrennung stattfindet. In diesem Fall setzt man so viel durch elektrolytische Zersetzung von Wasser erhaltenes Knallgas hinzu, dass das Ver-

hältniss zwischen brennbarem Gas und Sauerstoff ungefähr den in obiger Tabelle angegebenen Zahlen entspricht.

Wenn einem stickstoffhaltenden Gasgemenge eine grosse Menge Sauerstoff zugesetzt werden muss, um die Heftigkeit der Verpuffung hinreichend zu schwächen, so bleibt nach der Absorption der erzeugten Kohlensäure so viel von dem Sauerstoff zurück, dass seine Menge nicht mehr durch Verpuffung mit überschüssigem Wasserstoff bestimmt werden kann. In einem solchen Fall kann der Gehalt an Sauerstoff direct durch Absorption mittelst pyrogallussauren Kalis ermittelt werden.

Nach Kolbe ist es in solchem Fall, um nicht zu viel überschüssigen Sauerstoff den brennbaren Gasen beizumengen, zweckmässiger, statt mit reinem Sauerstoff, mit atmosphärischer Luft zu verdünnen. Dieses Verfahren erlaubt nur nicht eine genaue Bestimmung des Stickstoffs, wenn eine geringe Menge desselben mit dichteren Kohlenwasserstoffen, wie Aethyl, Methyl u. s. w., gemengt ist, in Folge des nicht absolut constanten Verhältnisses von Stickstoff und Sauerstoff in der atmosphärischen Luft.

Das Verfahren, den Sauerstoff durch pyrogallussaures Kali zu absorbiren, ist anwendbar beim Gebrauch manometrischer Apparate; bei anderen Apparaten ist Kolbe's Verfahren zu empfehlen.

Wenn ein Gasgemenge von unbekannter Zusammensetzung verpufft werden soll, so ist es unmöglich, von vornherein die nöthige Menge Sauerstoff anzugeben. In solchem Fall muss durch einen vorläufigen Versuch der Gehalt von Kohlenstoff in dem Gase annähernd so weit bestimmt werden, um zu wissen, wie viel Sauerstoff bei der eigentlichen Analyse zugesetzt werden muss; da aber eine einigermaassen bedeutende Abweichung von den oben angegebenen Verhältnissen leicht das Zerbrechen des Eudiometers zur Folge haben kann, so ist es wünschenswerth, selbst schon vor dem vorläufigen Versuch eine Idee über die ungefähre Zusammensetzung des Gasgemenges zu haben. Man kann sich eine solche annähernd durch ungefähre Löslichkeit des Gases in Alkohol verschaffen. Zu solchem Zweck werden 1 oder 2 Cubikzoll des Gases in ein kurzes Eudiometer über Quecksilber gebracht, worauf man dann mittelst einer gebogenen Pipette ungefähr $^1/_{10}$ seines Volumens starken und frisch ausgekochten Alkohol zusetzt. Wenn das Gas beim Schütteln vollständig oder nahezu vollständig absorbirt wird, so ist es wahrscheinlich Aethyl, es muss wenigstens bei der vorläufigen Verbrennung wie ein Gas mit 4 Aeq. Kohlenstoff in 1 Volum behandelt werden. Wenn wenigstens die Hälfte des Gases durch den Alkohol absorbirt, und nach Zufügung einer zweiten, der ersten gleichen Menge Alkohol kaum noch etwas weiter gelöst wird, so kann man es als ein Gas mit 3 Aeq. Kohlenstoff in 1 Volum behandeln. Wenn weniger als die Hälfte des Gasgemenges in $^1/_{10}$ Volumen Alkohol löslich ist, und das zurückbleibende Gas bei Zufügung neuer Portionen Alkohol nur unmerklich absorbirt wird, oder wenn das ganze Gas nahezu sein eigenes Volumen an Alkohol zur Lösung braucht, so muss es wie Methyl behandelt werden. Ist auf Zufügung von $^1/_2$ Vol. Alkohol kaum eine bemerkbare Veränderung des Volumens eingetreten, so kann man es als Methylwasserstoff ansehen. Diese vorläufige Behandlung mit Alkohol ist viel einfacher und schneller, als man nach der Beschreibung anzunehmen geneigt sein dürfte.

Auch das folgende Verfahren ist für gleiche Zwecke anwendbar

und in manchen Fällen dem beschriebenen vorzuziehen. Man vermischt ein Volumen des brennbaren Gases mit 25 Volumen Sauerstoff; wenn dann beim Durchschlagen des elektrischen Funkens keine Explosion eintritt, so fügt man zuerst 1 Vol. Wasserstoff zu und wiederholt diesen Zusatz, bis das Gemenge explosibel wird. Ausgenommen beim Kohlenoxyd giebt der Gehalt eines Gases an Kohlenstoff einen hinreichenden Anhaltspunkt, um die Heftigkeit der Verpuffung mit Sauerstoff zu beurtheilen. Der einzige Irrthum, der daher bei der vorläufigen Verbrennung vorkommen kann, besteht in der Verwechslung von Methylwasserstoff mit Kohlenoxyd, da beide Gase denselben Gehalt an Kohlenstoff haben; Kohlenoxyd erfordert nun zur vollständigen Verbrennung nur die Hälfte seines Volumens an Sauerstoff, während 1 Vol. Methylwasserstoff 2 Vol. Sauerstoff gebraucht; die gleichzeitige Beobachtung des verbrauchten Sauerstoffs und der erzeugten Kohlensäure verhindert daher auch schon bei dem vorläufigen Versuch die Verwechslung der beiden genannten Gase.

Wenn der Gehalt des Gases an Kohlenstoff auf eine der beschriebenen Weisen durch vorläufige Verbrennung annähernd bestimmt ist, so ist der Erfolg der eigentlichen Analyse gesichert.

Sobald das Volumen des brennbaren Gases und die Menge des verbrauchten Sauerstoffs, sowie die der erzeugten Kohlensäure bestimmt ist, so können drei Gleichungen, die drei unbekannten Grössen enthaltend, gebildet werden; und danach können dann die Volumina von drei brennbaren Gasen berechnet werden; nur in wenigen unten zu beschreibenden Fällen findet hier eine Ausnahme statt.

Sind in dem Gemenge vier brennbare Gase enthalten, so muss, wenn man alle vier indirect bestimmen will, eine vierte bekannte Grösse gesucht werden; Bunsen benutzt hier das Gewichtsverhältniss zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff im Gasgemenge, welches er findet, indem er eine unbestimmte Quantität des getrockneten Gasgemenges durch eine glühende Glasröhre mit Kupferoxyd langsam streichen lässt, und Wasser und Kohlensäure wie bei der organischen Elementaranalyse durch Wägung bestimmt. Wenn man aber Kohlenoxydgas durch Kalihydrat direct bestimmt, so ist eine vierte bekannte Grösse niemals nöthig.

Beispiele über die indirecte Analyse verschiedener Gasgemenge nach den beschriebenen Methoden.

Bei der Untersuchung solcher Gasgemenge kommt wesentlich das verschiedene Verhalten der Gase beim Verpuffen mit Sauerstoff in Betracht. Die hier besonders zu beachtenden Daten sind 1) die Raumverminderung bei der Verpuffung, und 2) das Volumen der gleichzeitig gebildeten Kohlensäure.

Die Raumverminderung wird bei der Verbrennung veranlasst durch die Bildung von Kohlensäure und von Wasser; das letztere verdichtet sich, und nimmt dann nur einen verschwindend kleinen Raum ein; die gebildete Kohlensäure aber nimmt nur noch das Volumen des zu ihrer Bildung verwendeten Sauerstoffs ein.

Wenn wir daher die Volumverminderung mit C bezeichnen, das Volumen des brennbaren Gases mit A, und die Volumina an verbrauchtem Sauerstoff und an erzeugter Kohlensäure mit B und D, so haben wir

$$C = B + A - D.$$

Die folgende Tabelle giebt das Verhalten der wichtigsten brennbaren Gase beim Verpuffen mit überschüssigem Sauerstoff.

Namen des Gases.	Volumen des brennbaren Gases.	Volumen des verbrauchten Sauerstoffgases.	Volumverminderung nach der Verpuffung.	Volumen der erzeugten Kohlensäure.
Wasserstoff . . .	1	0,5	1,5	0
Kohlenoxyd . . .	1	0,5	0,5	1
Methylwasserstoff .	1	2	2,0	1
Oelbildendes Gas .	1	3	2,0	2
Methyl	1	3,5	2,5	2
Aethylwasserstoff .	1	3,5	2,5	2
Propylen	1	4,5	2,5	3
Propylwasserstoff *	1	5	3	3
Butylen	1	6	3	4
Aethyl	1	6,5	3,5	4
Butylwasserstoff * .	1	6,5	3,5	4

* Diese beiden dem Aethylwasserstoff, beziehungsweise dem Amylwasserstoff homologen Kohlenwasserstoffe sind noch nicht dargestellt, an der Existenz derselben ist aber kaum zu zweifeln, und es ist im höchsten Grade wahrscheinlich, dass sie sich bei Einwirkung von Wasser auf Zinkpropyl oder Zinkbutyl bilden werden, wie auch bei der Zerlegung von Jodpropyl oder Jodbutyl durch Zink bei Gegenwart von Wasser.

1) Wasserstoff und Stickstoff.

Man setze einen Ueberschuss von Sauerstoff hinzu, und beobachte die durch die Verpuffung hervorgebrachte Raumverminderung. Ist A das Volumen des angewendeten Gases, C die Volumverminderung durch die Verpuffung, und x und y das Volumen von Wasserstoff und Stickstoff, so ist:

$$x = \frac{2C}{3},$$

$$y = A - \frac{2C}{3}.$$

2) Kohlenoxyd und Stickstoff.

Man verfährt wie bei der Analyse des Gemenges in 1), und bestimmt das beim Verpuffen erzeugte Kohlensäurevolumen. Ist A wieder das Volumen des angewendeten Gases, D das Volumen der erzeugten Kohlensäure, so berechnet sich x das Kohlenoxyd und y der Stickstoff:

$$x = D,$$
$$y = A - D.$$

3) Wasserstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff.

Man lässt das Gemenge, nach Zusatz einer passenden (s. die Tabelle S. 969) Quantität Sauerstoff, verpuffen, und bestimmt dann die Volumverminderung und die Menge der erzeugten Kohlensäure. Ist A das ursprüngliche Volumen des Gemenges, C die Volumverminderung und D die beim Verpuffen gebildete Kohlensäure, so berechnen sich die Volumina x von Wasserstoff, y von Kohlenoxyd und z von Stickstoff:

$$x = \frac{2C - D}{3},$$
$$y = D,$$
$$z = A - \frac{2C + 2D}{3}.$$

4) Wasserstoff, Methylwasserstoff und Stickstoff.

Man verfährt ganz wie bei dem vorstehenden Gemenge; die Rechnung giebt dann x den Wasserstoff, y den Methylwasserstoff und z den Stickstoff:

$$x = \frac{2C - 4D}{3},$$
$$y = D,$$
$$z = A - \frac{2C - D}{3}.$$

5) Kohlenoxyd, Methylwasserstoff und Stickstoff.

Nach der Ausführung der unter 3) angegebenen Versuche und mit den dadurch gefundenen Grössen erhält man durch Rechnung x das Kohlenoxyd, y den Methylwasserstoff und z den Stickstoff:

$$x = \frac{4D - 2C}{3},$$
$$y = \frac{2C - D}{3},$$
$$z = A - D.$$

6) Wasserstoff, Methylgas (oder Aethylwasserstoff [1]) und Stickstoff.

Man lässt die Gase mit einem Ueberschuss von Sauerstoff verpuffen, und bestimmt dann die Werthe von A, C und D wie früher angegeben. Daraus berechnen sich die drei Gase in der oben genannten Reihefolge:

$$x = \frac{4C - 5D}{6},$$
$$y = \frac{D}{2},$$
$$z = A - \frac{2C - D}{3}.$$

7) Kohlenoxyd, Methylgas (oder Aethylwasserstoff) und Stickstoff.

Durch die Verbrennung werden die Werthe von ACD wie in den vorhergehenden Versuchen bestimmt, und daraus berechnet sich dann x das Volumen des Kohlenoxyds, y das Methylgas (oder der Aethylwasserstoff), und z der Stickstoff:

[1] Da die beiden Kohlenwasserstoffgase isomer sind, und auch in 1 Volumen jedes derselben die gleiche Menge Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, so können sie durch eudiometrische Analyse allein nicht unterschieden werden.

$$x = \frac{5D - 4C}{3},$$
$$y = \frac{2C - D}{3},$$
$$z = A - \frac{4D - 2C}{3}.$$

8) Wasserstoff $= x$, Kohlenoxyd $= y$ und Methylwasserstoff $= z$.

$$x = A - D,$$
$$y = \frac{3A - 2C + D}{3},$$
$$z = \frac{2D - 3A + 2C}{3}.$$

9) Wasserstoff $= x$, Kohlenoxyd $= y$, Aethylwasserstoff (oder Methylgas) $= z$.

$$x = \frac{3A + 2C - 4D}{6},$$
$$y = \frac{3A - 2C + D}{3},$$
$$z = \frac{2C + 2D - 3A}{6}.$$

10) Kohlenoxyd $= x$, Methylwasserstoff $= y$, Aethylwasserstoff (oder Methylgas) $= z$.

$$x = \frac{3A - 2C + D}{3},$$
$$y = \frac{3A + 2C - 4D}{3},$$
$$z = D - A.$$

11) Wasserstoff $= x$, Methylwasserstoff $= y$, Aethylwasserstoff (oder Methylgas) $= z$.

Dieses Gemenge kann nicht auf indirectem Wege analysirt werden, da ein Gemenge von gleichen Maassen Wasserstoffgas und Methylgas, oder Wasserstoffgas und Aethylwasserstoffgas, bei gleichen Volumen den gleichen Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff hat wie das gleiche Volumen reiner Methylwasserstoff; daher geben beide Gase bei der eudiometrischen Verbrennung natürlich dieselben Producte. Man muss daher ausser der eudiometrischen Verbrennung hier auch noch eine directe Bestimmung des Methyls oder des Aethylwasserstoffs, welches von diesen beiden Gasen nun vorhanden ist, machen. Diese Bestimmung geschieht dadurch, dass man eine zweite Portion des Gemenges in der oben (S. 970) angegebenen Weise mit Alkohol behandelt. Der Werth von z, den wir E nennen wollen, wird so direct gefunden und es ergeben sich dann folgende Gleichungen:

$$x = A - D + E,$$
$$y = D - 2E,$$
$$z = E.$$

12) **Wasserstoff** $= x$, **Kohlenoxyd** $= y$, **Propylwasserstoff** $= z$.

$$x = \frac{3A - 5D + 4C}{9},$$

$$y = \frac{3A + D - 2C}{3},$$

$$z = \frac{2D - 3A + 2C}{9}.$$

13) **Kohlenoxyd** $= x$, **Methylwasserstoff** $= y$, **Propylwasserstoff** $= z$.

$$x = \frac{11A - 4C - D}{6},$$

$$y = \frac{2C - D - A}{3},$$

$$z = \frac{D - A}{2}.$$

14) **Kohlenoxyd** $= x$, **Aethylwasserstoff (oder Methyl)** $= y$, **Propylwasserstoff** $= z$.

$$x = \frac{12A - 7D + 2C}{6},$$

$$y = \frac{4D - 3A - 2C}{3},$$

$$z = \frac{2C - D}{6}.$$

15) **Methylwasserstoff** $= x$, **Aethylwasserstoff (oder Methylgas)** $= y$, **Propylwasserstoff** $= z$.

Dieses Gasgemenge kann nicht indirect bestimmt werden, da eine Mischung von einem Volum Methylwasserstoff + einem Volum Propylwasserstoff sich bei der eudiometrischen Untersuchung genau gleich verhält, wie zwei Volumina Aethylwasserstoff oder zwei Volumina Methylgas. Die dritte Gleichung muss daher wieder durch directe Bestimmung der gemengten Volumina E von Methyl oder Aethylwasserstoff und Propylwasserstoff gefunden werden.

$$x = A - E,$$
$$y = 4A + 2E - 2C,$$
$$z = 2C - 4A - E.$$

16) **Wasserstoff** $= x$, **Kohlenoxyd** $= y$, **Aethyl (oder Butylwasserstoff[1])** $= z$.

$$x = \frac{A + 2C - 2D}{4},$$

$$y = \frac{3A - 2C + D}{3},$$

$$z = \frac{2D + 2C - 3A}{12}$$

[1]) Diese beiden Gase sind durchaus isomer und können daher auch nicht durch die Gasanalyse weder direct noch indirect getrennt werden.

17) Stickstoff = n, Wasserstoff = w, Kohlenoxyd = x, Aethylwasserstoff (oder Methylgas) = y, Butylwasserstoff (oder Aethylgas) = z.

a) In einer Portion des Gases wird das Volumen E, Methylgas oder Aethylwasserstoff, und Aethyl oder Butylwasserstoff, direct durch Absorption mit Alkohol bestimmt.

b) Eine zweite Portion des Gases wird mit dem passenden Ueberschuss von Sauerstoff verpufft, und dann die Raumverminderung wie die erzeugte Kohlensäure bestimmt.

c) In allen Fällen, wo, wie bei dem vorliegenden Beispiel, der Stickstoff mit mehr als zwei brennbaren Gasen, die indirect bestimmt werden sollen, gemengt ist, bestimmt man denselben wie oben (S. 967) beschrieben, indem man das nach der Absorption von Kohlensäure in Operation b zurückbleibende Gemenge mit einem Ueberschuss von Wasserstoff verpufft.

Man hat dann folgende vier Gleichungen:

$$w = \frac{2C - D - 3E}{3},$$

$$x = \frac{3A - 2C + D - 3n}{3},$$

$$y = \frac{3A - 2C - 2D + 12E - 3n}{6},$$

$$z = \frac{2C + 2D - 3A - 6E + 3n}{6}.$$

18) Gemenge von Stickoxydul mit brennbaren Gasen allein, oder mit brennbaren Gasen und Stickstoff.

Wenn man bei der Verpuffung sorgfältig das nöthige Verhältniss von Sauerstoff anwendet, so wird kaum eine Spur von Stickoxydul durch den überschüssigen Sauerstoff oxydirt oder überhaupt zersetzt werden; die Gegenwart von Stickoxydul erschwert daher kaum die genaue indirecte Bestimmung von brennbaren Gasen.

In Gasgemengen, welche nicht auch Stickstoffgas enthalten, kann das Stickoxydulgas folgendermaassen bestimmt werden. Nachdem das Gasgemenge zuerst mit überschüssigem Sauerstoff verpufft ist, wird die erzeugte Kohlensäure absorbirt; das zurückbleibende Gas besteht dann aus Stickoxydul und dem bei der Verbrennung übrig gebliebenen Sauerstoff. Es wird nun mit überschüssigem Wasserstoff verpufft. Das Stickoxydul wird dabei vollständig zersetzt werden, und nur Stickgas mit überschüssigem Wasserstoff zurückbleiben. Das Volumen des letzteren Gases wird durch Verpuffen mit überschüssigem Sauerstoff bestimmt. Dabei ergiebt sich das Volumen des Stickgases aus der Raumverminderung. Da 1 Vol. Stickoxydul auch 1 Vol. Stickstoff enthält, so ist also das gefundene Volumen Stickstoff gleich dem Volumen des Stickoxydulgases.

Wenn das Stickoxydul neben den brennbaren Gasen auch mit Stickstoff gemengt ist, so muss man einen verschiedenen Weg einschlagen. Das bei der ersten Verbrennung nach der Kohlensäureabsorption zurückbleibende Gasgemenge G besteht dann aus überschüssigem Sauerstoff neben Stickoxydul und Stickgas, deren Volumina wir mit x, y, z bezeichnen wollen.

Dieses Gemenge wird nun mit einem bekannten Volumen Wasserstoff im Ueberschuss verpufft, und der zurückbleibende Wasserstoff darauf mit überschüssigem Sauerstoff verbrannt, um das zuerst consumirte Volumen Wasserstoff H kennen zu lernen, wodurch dann auch die Gesammtquantität von Stickstoff N bestimmt wird. Dann ist:

$$x = G - N,$$
$$y = H - 2G + 2N,$$
$$z = 2G - H - N.$$

Indirecte Bestimmung der Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_n entweder allein, oder gemengt mit solchen brennbaren Gasen welche von rauchender Schwefelsäure nicht absorbirt werden.

Man kann irgend zwei mit einander gemengte Kohlenwasserstoffe der fraglichen Gruppe sowohl für sich allein, als wenn sie mit brennbaren Gasen von anderer Zusammensetzung gemengt sind, mit Genauigkeit bestimmen. Zu dem Ende muss zuerst das Volumen der zwei Gase und dann die Raumverminderung genau bestimmt werden, die beim Verpuffen desselben mit überschüssigem Sauerstoff stattfindet.

Wenn die Kohlenwasserstoffe mit anderen brennbaren Gasen gemengt sind, so wird in einem besonderen Versuch das Volumen der ersteren $= F$ direct durch Absorption mittelst rauchender Schwefelsäure gefunden; weiter wird die Raumverminderung des nach der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure bleibenden Gasgemenges durch Verpuffen mit Sauerstoff ermittelt.

Wenn das Volumen der Gase vor dem Hinzubringen von Säure $= F + G$ ist, und dieselben beim Verpuffen mit überschüssigem Sauerstoff die Raumverminderung $= C$ geben, während das nach der Behandlung mit Schwefelsäure bleibende Gasgemenge $= G$ nach dem Verpuffen eine Raumverminderung $= c$ erleidet, so ist die Raumverminderung, welche die Kohlenwasserstoffe beim Verpuffen für sich erleiden würden, $= C - c = C'$. Wegen der eudiometrischen Isomerie können mehr als zwei Gase von der Zusammensetzung C_nH_n nicht neben einander bestimmt werden; dennoch kann der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff, der in einem gegebenen Volumen Gas enthalten ist, welches auch die Anzahl der in dem Gemenge enthaltenen durch rauchende Schwefelsäure absorbirbaren Kohlenwasserstoffe sei, in der angegebenen Weise bestimmt werden, und solche Bestimmung ist zum Beispiel von Wichtigkeit bei Untersuchung von Leuchtgas.

19) **Oelbildendes Gas $= x$ und Propylen $= y$.**

$$x = 5F - 2C,$$
$$y = 2C - 4F.$$

20) a) **Wasserstoff, Methylwasserstoff und Methylgas (oder Aethylwasserstoff), entweder mit Propylwasserstoff oder Butylwasserstoff oder Aethylgas;**

b) **Aethylwasserstoff (oder Methylgas) und Propylwasserstoff mit Aethylgas (oder Butylwasserstoff);**

c) **ölbildendes Gas, Propylen und Butylen.**

Aus den oben angegebenen Gründen können diese Gasgemenge eudiometrisch nicht bestimmt werden; es ist jedoch höchst wahrscheinlich, dass wenn der Absorptionscoëfficient jedes der Gase für Alkohol genau bekannt wäre, die von Bunsen kürzlich angewandte höchst sinnreiche Methode, die Bestandtheile von Gasgemengen aus ihrer Absorption durch verschiedene Flüssigkeiten zu bestimmen, auch zur Scheidung und Bestimmung dieser Gase dienen könnte (s. Absorption). (*H. K.*) Fr.

Analyse, zoochemische. Die chemische Analyse der thierischen Substanzen wird auch zoochemische Analyse genannt. Die thierischen Materien, sowie sie den Thierorganismus zusammensetzen helfen: die Flüssigkeiten, Säfte und Gewebe u. s. w., sind Gemenge mehrerer oder vieler chemischer Individuen, d. h. mehr oder weniger wohlcharakterisirter organischer Verbindungen, die zum Theil durch ein Lösungsmittel gelöst, zum Theil aber ungelöst, organisirt oder amorph an- und durcheinander gelagert sind. Stellt sich die chemische Analyse die Aufgabe, diese in den thierischen Materien enthaltenen chemischen Individuen von einander zu scheiden, zu isoliren, und überhaupt zu ermitteln, so wird sie zur zoochemischen Analyse. Dieselbe ist qualitativ oder quantitativ.

Die qualitative zoochemische Analyse hat zuerst den Zweck, auszumitteln, welche chemische Verbindungen in irgend einer Substanz enthalten sind, seltener wird sie da Anwendung finden, wo die Bestandtheile solcher Gemenge schon von vornherein genau gekannt sind. In diesen Fällen beschränkt sich dieselbe auf die Beantwortung der Frage, ob in solchen bekannten Gemengen gewisse ungewöhnliche Bestandtheile enthalten sind, oder nicht. Die Aufgabe der quantitativen zoochemischen Analyse ist, die durch die qualitative Untersuchung einer Thiersubstanz bekannt gewordenen Bestandtheile derselben in Formen darzustellen, welche eine möglichst scharfe Gewichtsbestimmung zulassen.

Sowohl die qualitative als auch die quantitative zoochemische Analyse setzt voraus, dass die in thierischen Materien vorkommenden oder aus diesen entstehenden chemischen Verbindungen in ihren Eigenschaften, ihrer elementaren Zusammensetzung, endlich in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien genau gekannt sind, weil gerade diese Momente es sind, welche uns in den Stand setzen, darüber zu entscheiden, ob eine durch die qualitative Analyse gefundene chemische Verbindung mit einer bereits bekannten identisch ist oder nicht; mit anderen Worten: indem gerade diese Momente es sind, welche es möglich machen, die Natur der Bestandtheile einer thierischen Substanz auszumitteln. Ohne genaue Kenntniss des Verhaltens der im Thierkörper vorkommenden Verbindungen ist es ferner unmöglich, sie in die für die Gewichtsbestimmung geeignetste Form überzuführen. Zuweilen sind Prüfung der Eigenschaften und des Verhaltens irgend einer durch die qualitative Untersuchung aufgefundenen organischen Verbindung zusammengenommen nicht genügend, die Identität derselben mit einer bekannten Verbindung ausser Zweifel zu setzen. Hier ist in letzter Instanz die Elementaranalyse Schiedsrichter. Die Ausführung jeder chemischen Analyse setzt ferner Kenntniss der chemischen Technik, der bei der Ausführung in Anwendung kommenden chemischen Operationen, und Uebung im Gebrauche der Rea-

gentien voraus; dies gilt natürlich auch für die zoochemische Analyse, und da die organische Chemie, von welcher die Zoochemie einen Theil ausmacht, in ihrer ganzen Entwickelung auf die Grundsätze der allgemeinen anorganischen Chemie gegründet ist, so muss derjenige, der eine zoochemische Analyse ausführen will, in der Ausführung anorganischer Analysen bereits geübt sein.

Die bei zoochemischen Analysen in Anwendung kommenden Operationen, sowie die Reagentien und Geräthschaften sind im Wesentlichen dieselben, wie sie bei der anorganischen Analyse in Gebrauch kommen, doch sind durch die Natur des Gegenstandes gewisse Modificationen und Vorsichtsmaassregeln bedingt.

Die bei der zoochemischen Analyse in Anwendung kommenden Operationen sind hier wie dort: die Auflösung, die Krystallisation, die Fällung, die Filtration, die Decantation, das Abdampfen, Trocknen, die Destillation, das Glühen (hier Einäschern), die Sublimation, die Gewichtsbestimmung, endlich das Titriren. Ein unentbehrliches Hülfsmittel der zoochemischen Forschung, welches für die zoochemische Analyse dieselbe, und vielleicht selbst eine noch grössere Bedeutung hat, wie das Löthrohr für die anorganische Analyse, ist das Mikroskop. In der That, wenn das Löthrohr für die anorganische Analyse unentbehrlich ist, so ist es nicht minder das Mikroskop für die organische Analyse. Das Löthrohr kann mit Ausnahme von verhältnissmässig wenigen Fällen, wenn auch mit Zeitverlust durch die chemische Untersuchung auf nassem Wege ersetzt werden, wohingegen ohne die mikroskopische Untersuchung wir in zahlreichen Fällen ausser Stand gesetzt sind, gewisse im Thierkörper vorkommende organische Verbindungen mit Sicherheit zu erkennen, während ein Blick ins Mikroskop uns den gewünschten Aufschluss giebt, ja nicht selten wir auf diesem Wege die Gegenwart von Stoffen ermitteln, deren Vorhandensein wir gar nicht voraussetzten. Wer mit zoochemischen Untersuchungen sich beschäftigen will, muss daher in der Handhabung des Mikroskops geübt, und mit den mikroskopischen Krystallisationen der wichtigeren hier in Betracht kommenden Verbindungen bekannt sein.

Die Fertigkeit in der Erkennung von Verbindungen durch ihre mikroskopischen Krystallisationen erlangt man aber nur durch fortgesetztes selbstständiges Beobachten. Sehr werthvolle Anhaltspunkte geben dazu die trefflichen mikroskopischen Atlasse von Otto Funke und Robin und Verdeil [1]). Zuweilen kommt es vor, dass zur Diagnose gewisser Krystalle Winkelmessungen derselben nöthig erschienen. Zu diesem Behufe sind in neuerer Zeit Vorrichtungen ersonnen worden, welche dazu dienen, die Winkelverhältnisse einigermaassen ausgebildeter Krystalle unter dem Mikroskope zu bestimmen: die Mikrogoniometer von C. Schmidt [2]) und Laurence Smith. Diese Instrumente können zuweilen bei zoochemischen Untersuchungen sehr gute Dienste leisten.

Die organische Chemie ist bekanntlich eine vergleichsweise junge

---

[1]) Otto Funke, Atlas der phys. Chem. Leipzig 1858. Robin et Verdeil, Traité de chim. anatomique. Paris 1858. atlas de 48 pl. dess. d'après nature.

[2]) C. Schmidt, Entwickelung einer allgemeinen Untersuchungsmethode der Säfte und Excrete d. thier. Org. Mitau und Leipzig 1846. Ch. Robin, im Artikel: „microscope“ suppl. au dictionaire de méd. p. 473.

62*

Wissenschaft, und ungeachtet der grossen Fortschritte, die ihre Ausbildung in den letzten Decennien gemacht hat, steht selbe doch noch immer hinter jener zurück, deren sich die anorganische Chemie gegenwärtig erfreut. Die Thierchemie, der jüngste Zweig der organischen Chemie, welche beim Beginne unseres Jahrhunderts kaum mehr war als ein Aggregat zusammenhangsloser, vereinzelter Raritäten-Analysen, ist zwar seither durch die bewunderungswürdigen Untersuchungen von Berzelius, Liebig und Anderen zu einer verhältnissmässig bedeutenden Entwickelung gelangt, und namentlich haben sich die von Liebig ausgegangenen Anregungen kaum auf irgend einem anderen Gebiete fruchtbringender erwiesen, als auf diesem, demungeachtet aber sind die dem Thierreich angehörenden chemischen Verbindungen in Bezug auf Eigenschaften und Verhalten zum Theil noch sehr unvollständig gekannt, bei wenigen sind so charakteristische Reactionen aufgefunden, wie wir sie für die Mehrzahl der anorganischen Verbindungen besitzen, und endlich weiss man von manchen im Thierkörper vorkommenden organischen Stoffen noch nicht einmal mit Bestimmtheit, ob sie wirkliche chemische Individuen oder Gemenge sind.

Es ist klar, dass die erwähnten Unvollkommenheiten und Lücken sich auch auf die Methode der zoochemischen Analyse erstrecken werden, und dass man von selber nur annäherungsweise jene Abgeschlossenheit und Abrundung wird verlangen können, die man von den anorganischen analytischen Methoden zu fordern berechtigt ist.

Wenn, wie der Verfasser des Artikels „anorganische Analyse" in der ersten Auflage dieses Werkes so treffend hervorhob, die anorganische Analyse selbst noch vor kaum 50 Jahren eine der schwierigsten Aufgaben war, und der Analytiker allen Scharfsinn nöthig hatte, um Unbekanntes von Bekanntem zu unterscheiden, da eben die Eigenschaften und Verbindungen vieler Elemente noch unbekannt oder nicht gehörig erforscht waren, so kann, was damals für die anorganische Analyse galt, die nun eine in feste Regeln gebrachte Kunst geworden ist, heute in vollem Maasse auf die zoochemische Analyse Anwendung finden. In der That kann auf einem Gebiete, auf welchem beinahe jeder Tag uns neue Stoffe, neue Umsetzungen, neue Aufschlüsse über die Beziehungen vieler Körper zu einander bringt, wie das auf dem Gebiete der Zoochemie der Fall ist, von bestimmten ein- für allemal festgestellten Regeln analytischer Methoden keine Rede sein, und wie der Plan jeder zoochemischen analytischen Untersuchung je nach der Natur des Objects ein verschiedener sein muss, so wird er auch oft genug im Verlaufe derselben durch nicht vorhergesehene Umstände, durch die Auffindung neuer oder solcher Körper, deren Vorhandensein nicht vorauszusetzen war, Abänderungen erleiden müssen, die ganz dem Ermessen des Untersuchenden anheimgestellt bleiben. Eine qualitative zoochemische Untersuchung, die mehr sein will, als eine Reproduction des schon Bekannten, ist daher eine sehr schwierige Aufgabe und erfordert einen gewandten Chemiker, und auch in den Händen eines solchen ist das Resultat wesentlich abhängig von seiner Erfahrung in derartigen Untersuchungen, von seiner Combinationsgabe und der Uebung in der Deutung verwickelter Erscheinungen.

Die Forschung im Gebiete der organischen Chemie ist überhaupt gegenwärtig noch vorherrschend qualitativer Natur, während das Quantitative darin bisher nur insofern eine hervorragende Berücksichtigung

fand, als es als Mittel der qualitativen Forschung unabweisbar erschien, zunächst in Vervollkommnung und Anwendung der Methoden der Elementaranalyse. Eine Ausnahme macht hiervon bis zu einem gewissen Grade die Zoochemie, in der, obgleich auch hier der oben angedeutete Gang so lange der herrschende bleiben wird, als sich ihr Gebiet noch so rasch erweitert, die quantitative Seite jedenfalls mehr gepflegt worden ist, als in den übrigen Zweigen der Chemie organischer Körper, und zwar aus einem nahe liegenden Grunde. Das Substrat der Zoochemie sind die Bestandtheile des Thierkörpers, die thierischen Flüssigkeiten und Gewebe, sonach Objecte, deren nähere Kenntniss vorzugsweiss der Physiologie und Pathologie zu Gute kommt. Sind aber die näheren Bestandtheile solcher Objecte einmal erkannt, so wird die den Physiologen und Pathologen zunächst interessirende Frage stets die sein, in welchen Gewichtsverhältnissen die nachgewiesenen Stoffe vorhanden seien, und ob diese Verhältnisse sich beständig gleichbleiben, oder ob sie nicht vielmehr von physiologischen und pathologischen Verhältnissen abhängig erscheinen. Von der Lösung dieser Fragen hängt die Ermittelung gewisser Gesetze des Stoffwechsels und anderer physiologischer und pathologischer Functionsverhältnisse ab.

Diese unmittelbare praktische Bedeutung der Gewichtsbestimmung im Thierkörper vorkommender chemischer Verbindungen gab Veranlassung, Methoden zur quantitativen Zerlegung der für die Physiologie wichtigeren thierischen Substanzen zu ersinnen, und so sind allmälig die Methoden zur Analyse des Bluts, des Harns, der Milch, der Galle, der Concretionen u. s. w. entstanden. Auch hier hat Berzelius bahnbrechend gewirkt, und ihm verdanken wir wohl die ersten erfolgreichen Versuche in dieser Beziehung.

Seither hat es nicht an solchen gefehlt, die nach dieser Richtung fortbauten, und obgleich der Zweck derartiger quantitativer Bestimmungen gewöhnlich nur ein physiologischer, so haben doch auch hervorragende Chemiker, Männer wie Liebig, Bunsen und Andere, diesem Gebiete zeitweise ihre Aufmerksamkeit zugewandt, und auf selbem bleibende Denkmale ihres Wirkens hinterlassen. Es möchte hier nicht am Platze sein, die Namen aller der Forscher aufzuzählen, die nach dieser Richtung fruchtbringend gewirkt haben, vielmehr dürfte es genügen, auf die Bestrebungen von Denis, Lecanu, Fr. Simon, J. Vogel, Scheerer, Lehmann, C. Schmidt, Becquerel, Rodier u. A., als die Entwickelung der Doctrin vorzugsweise Förderndер hinzuweisen.

Als eine namentlich für physiologische und ärztliche Zwecke höchst wichtige Bereicherung der quantitativen zoochemischen Analyse ist die Anwendung der Titrirmethoden zu betrachten, die nun auch auf diesem Gebiete die Wägungen mehr und mehr verdrängen.

Es würde dem Plane dieses Werkes nicht entsprechen, wollten wir eine vollständige Darlegung aller in der qualitativen und quantitativen zoochemischen Analyse in Anwendung kommenden Methoden auch nur in Umrissen versuchen, wir müssen uns vielmehr darauf beschränken, nur die allgemeinsten Grundzüge der zoochemischen qualitativen Forschung und ihrer Eigenthümlichkeit hervorzuheben, während dem quantitativen Theile in den die einzelnen thierische Untersuchungsobjecte und Verbindungen abhandelnden Artikeln die gebührende Rechnung getragen werden muss.

Die Natur der Objecte zoochemischer Untersuchungen bedingt gewisse Eigenthümlichkeiten des Ganges derselben, und gewisse Vorsichtsmaassregeln, von deren Beachtung das Resultat der Untersuchung wesentlich abhängig erscheint.

Vor Allem muss es als erste Regel gelten, bei zoochemischen Untersuchungen, durch welche man die Natur gewisser thierischer Stoffe, die in thierischen Geweben, Flüssigkeiten, u. s. w. enthaltenen und als solche fertig gebildeten organischen Verbindungen ermitteln will, die Anwendung aller energischen chemischen Agentien möglichst zu vermeiden, denn da alle organischen und namentlich die im Thierkörper vorkommenden Verbindungen sehr wenig Beständigkeit in Form und Mischung zeigen, das heisst, sehr leicht zersetzt werden, so würde man sich durch die Nichtbeachtung dieser Regel der Gefahr aussetzen, durch die Einwirkung der angewandten Scheidungsmittel erzeugte Zersetzungsproducte für normale Bestandtheile, Producte für Educte anzusehen. Aus demselben Grunde müssen die der zoochemischen Untersuchung zu unterwerfenden Objecte stets möglichst frisch in Arbeit genommen werden, da, wie bekannt, ganz vorzugsweise thierische Substanzen ungemein leicht Fäulniss- und Gährungsvorgängen unterworfen sind. Im Laufe einer zoochemischen Untersuchung ist es überhaupt nicht immer leicht, alle Bedingungen möglicher Zersetzungen vollständig auszuschliessen, und man ist daher kaum im Stande, sich darüber ein entschiedenes Urtheil zu bilden, ob ein gefundener Körper Educt oder Product der Untersuchung ist. Je schwieriger aber dies im Allgemeinen ist, desto ängstlicher muss man darauf bedacht sein, alle dasjenige, was Zersetzungen veranlassen könnte, so weit es überhaupt in der Macht steht, fern zu halten.

Eine besondere Vorsicht erheischen bei zoochemischen Untersuchungen die Operationen des Abdampfens und Trocknens. Ersteres wird am besten in möglichst flachen Porcellanschalen im Wasserbade, letzteres im Luftbade mit genauer Regulirung der Temperatur vorgenommen. Da die organischen Stoffe durch einen hohen Hitzgrad sehr leicht zerstört werden, so ist Abdampfen thierischer Flüssigkeiten über freiem Feuer oder überhaupt bei einer 110° C. übersteigenden Temperatur absolut verwerflich. Was das Trocknen anbelangt, so ist, da das Wasser erst bei 100° C. sich vollständig in Dampf verwandelt und bei 115° bis 130° C. sich bereits viele organische Substanzen zu zersetzen beginnen, die beim Trocknen einzuhaltende Temperatur je nach der Natur des zu trocknenden Stoffes zwischen 100° bis 110° C. liegend. Substanzen, die das Wasser sehr hartnäckig zurückhalten, trocknet man am zweckmässigsten im Vacuum über Schwefelsäure.

Sind feste oder festweiche thierische Substanzen zu untersuchen, so ist, wie bei anorganischen Analysen auch, die Auflösung oder die Extraction eine stets in Anwendung kommende Operation. Die zur Auflösung und Extraction thierischer Stoffe dienenden Flüssigkeiten sind vorzugsweise Wasser, Alkohol und Aether, während Säuren und Alkalien wegen ihrer zersetzenden Einwirkung nur beschränkte Anwendung finden. Feste Substanzen werden für die Auflösung am zweckmässigsten durch feines Pulvern vorbereitet, wobei zu bemerken ist, dass sich manche organische Stoffe leichter pulvern lassen, wenn sie erwärmt sind, während andere beim Erwärmen weich, beim Abkühlen aber wieder spröde werden, und sich gerade in diesem Zustande am

esten in Pulver verwandeln lassen. Lassen sich feste thierische Stoffe icht pulvern, so muss man sie auf andere passende Weise, z. B. durch :aspeln, zu zerkleinern suchen. Halbweiche Substanzen: Fleisch, Ge-'ebe, Organe u. a., werden zerschnitten und, wo es angeht, möglichst ›in gehackt; lässt sich das Zerhacken nicht ausführen, so kann man .e auch wohl mit grobem Glaspulver zerquetschen, ganz weiche wer-en im Mörser zu Brei zerrieben. Das Erschöpfen mit dem Lösungs-iittel geschieht am zweckdienlichsten, indem man immer nur kleinere)uantitäten des Lösungsmittels auf die Substanz einwirken lässt, aber ies so oft wiederholt, als noch etwas aufgenommen wird, indem man erner die erhaltenen Auszüge zur Extraction neuer Mengen Mate-ials verwendet und die Rückstände mittelst einer guten Presse tüch-ig auspresst. Soll mit Alkohol oder Aether die Auflösung oder Ex-raction unter Mithülfe von Wärme erfolgen, so darf die Erwärmung ıicht über freiem Feuer vorgenommen werden, da diese Flüssigkeiten ekanntlich leicht Feuer fangen. Man nimmt sie am zweckmässigsten n Wasserbade vor. Zur Extraction fester thierischer Substanzen mit Aether kann man in vielen Fällen den von v. Bibra angegebenen Apparat (vergl. Gorup-Besanez, Zoochemische Analyse 2te Aufl. S. 13, Fig. 1), oder den Extracteur von Payen (ebendaselbst S. 14, Fig. 2) benutzen. Diese Apparate sind vielfach modificirt in Anwen-lung. Der Bibra'sche Apparat besitzt den Vorzug grosser Einfach-ıeit, gestattet aber nicht, mit grösseren Mengen Material auf einmal zu ırbeiten.

Das Filtriren thierischer Flüssigkeiten bietet zuweilen eigenthüm-iche Schwierigkeiten dar, wenn darin feste Theilchen suspendirt sind, lie wegen ihrer Kleinheit durch die Poren des Filters durchlaufen, ›der wenn sie eine so zähe klebrige Consistenz besitzen, dass sie die Poren des Filters verstopfen, weshalb dann gar nichts durchgeht. Liegt lie Schwierigkeit in fein suspendirten Theilchen, so kann man sich zu-weilen dadurch helfen, dass man dieselben durch längere Ruhe sich ıbsetzen lässt, die überstehende Flüssigkeit aber vorsichtig abgiesst ›der mittelst einer Pipette entfernt.

In anderen Fällen hilft Verdünnen mit Wasser, in wieder ande-'en, wie beim Blute, das Versetzen der zu filtrirenden Flüssigkeit mit :oncentrirten Salzlösungen, z. B. gesättigter Glaubersalzlösung. Ist u klebrige Consistenz Ursache der Schwierigkeit, so lässt sich noch ım meisten durch Verdünnen mit Wasser helfen; bei Speichel, Aus-vurf und dergleichen dadurch, dass man bis nahe zur Trockne ver-lampft und den Rückstand mit Weingeist oder Essigsäure behandelt, vodurch der Schleim coagulirt wird. Das Filtriren thierischer Flüs-igkeiten durch Leinwand oder Seidenzeug, wie es auch wohl vorge-chlagen ist, soll man als ein durchaus unreinliches Verfahren wo mög-ich vermeiden, und namentlich bei quantitativen Analysen, sollen die-elben nicht zur Schmiererei werden, darf es keine Anwendung finden.

Bei jeder qualitativen zoochemischen Analyse sind drei Fälle mög-ich: zuweilen handelt es sich nur um die Beantwortung der Frage, ob n irgend einer Thiersubstanz eine bestimmte chemische Verbindung ›nthalten sei oder nicht, in diesem Falle unterliegt die Lösung der Aufgabe gewöhnlich keinen Schwierigkeiten. Anders verhält sich die Sache, wenn die Aufgabe der Untersuchung die ist, von der qualitati-ren Zusammensetzung einer an und für sich bekannten Substanz ein

Bild zu geben. Hier richtet sich das Verfahren nach der Natur dieser Substanz. Es ist aber noch ein dritter Fall möglich, nämlich der, dass der Chemiker eine Substanz, deren Ursprung und Natur ihm unbekannt sind, zu einer möglichst alle Bestandtheile derselben umfassenden Untersuchung erhält. Für den letzteren Fall ist eine allgemeine Methode nöthig, die so gut als möglich gestattet, auf alle Bestandtheile, die einigermaassen voraussetzbar sind, Rücksicht zu nehmen, und das Uebersehen einzelner so gut es angeht erschwert.

Wir lassen die Skizze einer solchen für die qualitative zoochemische Untersuchung von Flüssigkeiten beispielsweise folgen.

Man beginne mit der Prüfung der physikalischen Charaktere. Allenfalls vorhandene trübende Körper und Sedimente können amorphe Massen, histologische Elemente und Krystalle enthalten. Man prüft sie mit dem Mikroskop, und wird dadurch in den meisten Fällen über ihre Natur Aufschluss erhalten. Saure Reaction der Flüssigkeit deutet auf die Gegenwart einer freien Säure oder saurer Salze, alkalische auf die Gegenwart freien Alkalis, kohlensaurer oder basisch phosphorsaurer Alkalien (Blut, Blutserum, seröse Transsudate), oder auf eingetretene Zersetzung und Ammoniakbildung (Harn). Hat sich in der ursprünglich klaren Flüssigkeit ein Gerinnsel ausgeschieden, so colirt man die Flüssigkeit durch feine Leinwand, presst und wäscht das Gerinnsel in die Leinwand gebunden, aus, und untersucht es chemisch und mikroskopisch: in den meisten Fällen wird ein dergestalt freiwillig sich ausscheidendes Coagulum F a s e r s t o f f sein, und sich entweder wie Blut- oder Muskelfaserstoff verhalten. Zuweilen besteht es aus organisirten Gebilden, die man durch die mikroskopische Untersuchung ermittelt.

Die durch Filtration oder Coliren geklärte oder schon ursprünglich klare Flüssigkeit prüft man nun weiter wie folgt:

1) Eine Partie der Flüssigkeit erhitzt man in einer Proberöhre zum Kochen, nachdem man bei neutraler oder alkalischer Reaction derselben während des Erhitzens Essigsäure bis zur s c h w a c h sauren Reaction zugefügt hat.

a) E s e n t s t e h t k e i n d e u t l i c h e s C o a g u l u m: deutet auf die Abwesenheit des Albumins; man geht dann zu 2) über.

b) E s e n t s t e h t e i n C o a g u l u m o d e r e i n e T r ü b u n g; man theilt die umgeschüttelte Flüssigkeit in zwei Theile. Zu einem Theil setzt man ein Paar Tropfen verdünnter Salzsäure. D e r N i e d e r s c h l a g v e r s c h w i n d e t, die Flüssigkeit wird klar: kein Albumin, wahrscheinlich phosphorsaure Erden, man überzeugt sich durch die mikroskopische Untersuchung der zweiten Partie und auf chemischem Wege.

Das Coagulum oder die Trübung v e r s c h w i n d e t n i c h t; man setzt mehr Salzsäure zu und erhitzt zum Kochen; erfolgt nach und nach Lösung mit blutrother Färbung: A l b u m i n. Man überzeugt sich, indem man zu einer Probe der ursprünglichen Flüssigkeit Salpetersäure setzt.

NB. Hat das durch Kochen der Flüssigkeit erhaltene Coagulum, sowie die Flüssigkeit selbst eine röthliche Farbe, so können H ä m a t i n und G l o b u l i n zugegen sein; man zieht dann das Coagulum mit schwefelsäurehaltigem Weingeist aus und prüft in geeigneter Weise auf diese Stoffe.

2) Die Flüssigkeit, in der durch Kochen kein Coagulum entstanden, oder die von einem entstandenen abfiltrirt ist, kann von

Eiweisskörpern noch Paralbumin, Metalbumin, Casein und Globulin enthalten.

. Entstand durch Kochen der Flüssigkeit nur eine Trübung, so ist möglicher Weise Paralbumin oder Metalbumin zugegen. Man setzt Essigsäure während des Kochens zu, trübt sie sich dadurch unter Abscheiden von Flocken stärker, und entsteht ein trübes Filtrat, wird sie durch Salpetersäure und Ferrocyankalium gefällt und ist der durch Salpetersäure erzeugte Niederschlag im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich, so ist Paralbumin zugegen. Auf Metalbumin prüft man mit Alkohol und Ferrocyankalium; bewirkt Alkohol einen in vielem Wasser löslichen Niederschlag, Ferrocyankalium aber keinen, so deutet dies auf die Gegenwart von Metalbumin.

Die Flüssigkeit blieb beim Kochen vollkommen klar; sie kann von Eiweisskörpern und ihren Derivaten noch Casein, Globulin, Glutin, Chondrin, Pyin und Schleimstoff enthalten.

Man setzt zu einer Probe der Flüssigkeit Ferrocyankalium; sie bleibt klar: Casein, Globulin sind nicht vorhanden; man geht daher zu 3) über.

Es entsteht ein Niederschlag. Man prüft auf Casein mit Chlorcalciumlösung und Kochen, sowie mit Labmagen; auf Globulin, indem man beobachtet, ob durch Neutralisation der angesäuerten oder alkalisch gemachten Lösung eine Fällung entsteht.

3) Zu einer Probe der Flüssigkeit setzt man Essigsäure; sie bleibt klar: Pyin, Schleimstoff und Chondrin sind nicht vorhanden; man geht zu 4) über.

Es entsteht ein Niederschlag; man prüft die Lösung mit Quecksilberchlorid: keine Fällung, kein Pyin; Fällung: Pyin; man überzeugt sich durch Gallustinctur und neutrales essigsaures Bleioxyd. Entsteht durch Quecksilberchlorid eine Trübung, so ist möglicher Weise Chondrin vorhanden. Man concentrirt einen Theil der Flüssigkeit stark. Bildet sich eine Gallerte: Chondrin; man überzeugt sich durch das Verhalten der Lösung gegen Alaun und Metallsalze.

4) Die Flüssigkeit, in der Essigsäure keinen Niederschlag hervorgebracht hat, kann nun von den Derivaten der Eiweisskörper noch Glutin enthalten. Man concentrirt einen Theil stark und lässt erkalten; bildet sich eine Gallerte: Glutin. Man überzeugt sich durch das Verhalten der Lösung gegen Quecksilberchlorid.

5) Die ursprüngliche Flüssigkeit an und für sich, oder wenn sie Albumin enthält, die davon durch Kochen befreite, wird bei gelinder Wärme auf die Hälfte oder auf ein Drittel des Volumens concentrirt und dann zum Sieden erhitzt; man lässt erkalten.

Es entsteht kein Niederschlag; harnsaure Salze sind wahrscheinlich nicht vorhanden; man geht alsdann zu 6) über.

Es entsteht ein Niederschlag; man setzt Essigsäure zu.

Statt der früheren amorphen Massen zeigen sich unter dem Mikroskope rhombische Tafeln von dem Charakter der Harnsäure; man überzeugt sich durch die Prüfung der Krystalle mit Salpetersäure und Ammoniak.

Der Niederschlag ist krystallinisch und wird durch Essigsäure nicht verändert; spricht für die Gegenwart von schwefelsaurem Kalk oder phosphorsaurer Magnesia; man prüft auf diese Verbindungen mikroskopisch und chemisch. Ausserdem könnte der Nie-

derschlag, wenn er krystallinisch ist, Allantoin, Tyrosin, hippursauren Kalk und Benzoësäure enthalten. Die mikroskopische Untersuchung, und das allgemeine Verhalten der Substanz müssen hier den Gang der weiteren Prüfung bestimmen.

6) Die concentrirte Flüssigkeit, in der durch Kochen und nachheriges Erkalten kein Niederschlag entstanden oder die von einem solchen abfiltrirt ist, wird im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz verdunstet und längere Zeit sich selbst überlassen.

Bilden sich in der Flüssigkeit allmälig Krystalle, so lässt man so lange stehen, als sich dieselben noch vermehren. Dieselben können aus Kreatin, Kreatinin, Glycin, Leucin, Allantoin, Taurin, Sarkosin, Inosit, hippursauren Alkalien, Chlornatrium und anderen anorganischen Salzen bestehen.

Vorerst ist festzustellen, ob die Krystalle organischer oder anorganischer Natur sind. Ist ersteres der Fall, so sind sie näher auf Stickstoff, auf Schwefel, auf Phosphor zu prüfen, es ist ihr chemischer Charakter wo möglich festzustellen, und hierauf je nach Umständen weiter zu verfahren. Ist letzteres der Fall, so sind die Regeln der anorganischen Analyse in Anwendung zu ziehen. Schwärzen sich die Krystalle beim Glühen stark, hinterlassen aber einen feuerbeständigen Rückstand, so können die Krystalle aus einer an eine anorganische Base gebundenen organischen Säure bestehen. In diesem Falle wird der feuerbeständige Rückstand, mit Säuren übergossen, meistens aufbrausen.

7) Der syrupartige Rückstand an und für sich, oder, wenn sich darin Krystalle gebildet haben, von diesen getrennt, wird bis nahe zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Weingeist von 0,833 specif. Gewicht vollkommen extrahirt.

a) Einen Theil der alkoholischen Lösung concentrirt und hierauf mit Wasser verdünnt, prüfe man mit salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure auf Gallenfarbstoff; b) eine zweite ebenso behandelte Probe mit Zucker und Schwefelsäure auf Gallensäuren; c) eine dritte Probe verdunste man bis nahe zur Trockne, nehme mit Wasser auf, und prüfe mit der Trommer'schen oder Fehling'schen Probeflüssigkeit auf Zucker; d) eine grössere Partie der alkoholischen Lösung concentrire man auf ein geringes Volumen, übergiesse den abgekühlten Rückstand mit reiner, von salpetriger Säure freier Salpetersäure, und stelle das Gefäss in eiskaltes Wasser oder eine Kältemischung. Entsteht ein blätterig krystallinischer Niederschlag von den mikrokrystallonomischen Charakteren des salpetersauren Harnstoffs — Harnstoff (man hüte sich vor der Verwechslung mit salpetersauren Alkalien). Entsteht erst nach einiger Zeit ein Niederschlag, rascher nach vorgängigem Erhitzen, und ist derselbe krystallinisch, so deutet dies auf Hippursäure oder Benzoësäure. Man überzeugt sich durch die mikrokrystallonomische Untersuchung, und auf chemischem Wege. e) Ein Theil des concentrirten alkoholischen Auszuges wird mit einer syrupdicken Lösung von Chlorzink versetzt; entsteht auch nach längerer Zeit kein krystallinischer Niederschlag: kein Kreatinin; entsteht einer, so ist derselbe näher zu untersuchen; er kann Kreatin und Kreatinin enthalten. f) Einen letzten Theil des concentrirten alkoholischen Auszugs, der bei Gegenwart freier Säure stark sauer reagiren wird, erwärmt man mit Zinkoxyd, filtrirt heiss, und lässt einen Tropfen des Filtrats auf einem Objectgläschen verdunsten; erscheinen

unter dem Mikroskop die charakteristischen keulen- und tonnenförmigen Krystallisationen des milchsauren Zinkoxyds: Milchsäure. Man überzeugt sich weiter von ihrer Gegenwart, indem man aus einer grösseren Menge der Flüssigkeit ein Salz der Säure rein darzustellen sucht.

8) Der in Alkohol unlösliche Rückstand kann ausser anorganischen Stoffen und sogenannten Extractivstoffen noch Harnsäure, Guanin, Hypoxanthin und durch Kochen nicht gefällt werdende Albuminate enthalten. Man erschöpft ihn mit Wasser, welches Casein, Pyin und Extractivstoffe nebst löslichen Salzen aufnimmt, dann mit verdünnter Kalilauge, welche Harnsäure, Hypoxanthin und Guanin löst, endlich mit verdünnter Salzsäure. Was zurückbleibt, kann unlöslich gewordene Albuminate, Schleim, möglicherweise auch Kieselerde enthalten. Man prüft auf diese Stoffe noch näher.

9) Eine Partie der ursprünglichen Flüssigkeit verdunstet man zur Trockne, pulvert wo möglich den Rückstand und extrahirt ihn mit Aether. Der ätherische Auszug, vorzugsweise Fette enthaltend, wird verdampft und der Rückstand näher untersucht. Den mit Aether erschöpften Rückstand äschert man ein und untersucht die Aschenbestandtheile nach den Regeln der anorganischen Analyse (s. Asche).

Durch diese allgemeine Methode können zwar lange nicht alle im Thierkörper vorkommende Verbindungen direct nachgewiesen werden, wohl aber die wichtigeren, jene, die die Hauptbestandtheile der flüssigen Se- und Excrete bilden. Hat man aber diese letzteren einmal nachgewiesen und ermittelt, welche derselben in der untersuchten Flüssigkeit vorherrschend sind, so wird die Ermittelung der Natur der Flüssigkeit keine Schwierigkeit mehr darbieten. Dem Ermessen jedes Einzelnen, sowie der besonderen Natur des Falles bleibt es vorbehalten, die Modificationen und Erweiterungen der Methode zu bestimmen, die am zweckdienlichsten erscheinen.

Seitdem Liebig durch seine Untersuchung der Flüssigkeiten des Fleisches zeigte, dass auch Gewebe einer erfolgreichen chemischen Bearbeitung zugänglich gemacht werden können, sind nach denselben Principien bereits mehrere Gewebe und Organe bearbeitet und wichtige Resultate erzielt worden.

Die bei diesen Untersuchungen befolgte Methode ist in ihren allgemeinen Grundzügen folgende:

Vor Allem arbeite man mit möglichst grossen Mengen. Weniger als 20 Pfunde der zu untersuchenden Substanz sollte man nie nehmen, wenn man nicht dem Uebelstande ausgesetzt sein will, eine äusserst mühselige Untersuchung umsonst, ohne irgend entscheidende Resultate durchgeführt zu haben.

Hat man das in Untersuchung genommene Gewebe auf die oben beschriebene Weise sorgfältig zerkleinert und mit kaltem Wasser vollständig erschöpft, so wird aus den vereinigten Auszügen das Albumin durch Kochen abgeschieden. Dem Filtrate setzt man hierauf so lange eine concentrirte Lösung von kaustischem Baryt zu, als dadurch noch Niederschlag oder Trübung entsteht. Man lässt klar absetzen, bringt den Niederschlag auf ein Filter und wäscht aus. Er kann phosphorsauren Baryt, phosphorsaure Magnesia, schwefelsauren Baryt, Harnsäure und Hypoxanthin enthalten. Das Filtrat wird in flachen Schalen im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz eingedampft, und dabei

Sorge getragen, dass schleimige caseinähnliche Häute, die sich meist während des Abdampfens bilden, entfernt werden. Sie enthalten gewöhnlich kohlensauren Baryt, phosphorsaure Bittererde, können aber auch Harnsäure, Hypoxanthin und organische Barytsalze enthalten. Sie dürfen daher nicht weggeworfen werden. Hat das Filtrat dünne Syrupsconsistenz angenommen, so überlässt man es der weiteren freiwilligen Verdunstung. Bilden sich allmälig kleine, kurze, farblose Prismen, so bestehen dieselben wahrscheinlich aus Kreatin, man wartet ab, bis keine weitere Vermehrung derselben zu beobachten ist, trennt sie dann von der Mutterlauge, krystallisirt um und studirt sie näher.

Die Mutterlauge dampft man weiter ein und versetzt mit kleinen Partien Alkohol bis zur milchigen Trübung. Lässt man diese Mischung einige Tage ruhig stehen und es setzen sich körnige, blätterige oder nadelförmige Krystalle ab, so können dieselben, ausser Kreatin und phosphorsaurer Magnesia, inosinsaures Kali und inosinsaures Baryt enthalten. Zur Gewinnung der Inosinsäure löst man den Absatz in heissem Wasser und setzt Chlorbarium zu; der sich ausscheidende inosinsaure Baryt ist durch Umkrystallisiren zu reinigen, und daraus durch Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure die Inosinsäure zu gewinnen.

Die vom Absatz von inosinsauren Salzen getrennte Flüssigkeit versetzt man mit einer neuen Portion Alkohol, wobei gewöhnlich eine Scheidung in zwei Schichten, eine untere, dicke syrupartige und eine obere leichtere, stattfindet. Man giesst die leichtere ab, und versetzt die schwerere mit dem gleichen Volumen Aether, wobei gewöhnlich eine neue Scheidung eintritt. Die untere Schicht kann milchsaure Alkalien, Inosit und Salze der flüchtigen Fettsäuren enthalten, die leichtere Kreatinin und Leucin. Man dampft die äther- und alkoholhaltige Flüssigkeit ab und stellt zur Krystallisation hin. Erstarrt der Rückstand allmälig zu feinen blätterigen Krystallen, so verdünnt man mit etwas Alkohol, filtrirt von der Mutterlauge ab und behandelt die Krystalle mit siedendem Alkohol. Sie können Kreatin und Kreatinin enthalten. Beim Erkalten des Filtrats scheidet sich das Kreatin sogleich ab, das Kreatinin krystallisirt aus der Mutterlauge.

Die syrupdicke schwere Schicht, mit der Mutterlauge des Kreatins und Kreatinins vereinigt, wird zur Ausfällung alles Baryts mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und das Filtrat zur Gewinnung der flüchtigen Säuren destillirt. Aus dem Destillationsrückstande werden durch Schütteln mit Aether etwa vorhandene Milchsäure und Bernsteinsäure gewonnen.

Der von diesen Säuren befreite Destillationsrückstand wird hierauf bis zur Trübung mit starkem Weingeist versetzt und ruhig stehen gelassen. Es krystallisirt schwefelsaures Kali heraus, und bei wiederholtem Zusatz neuer Partien Alkohols neben schwefelsaurem Kali *Inosit*, der in geeigneter Weise von schwefelsaurem Kali mechanisch und durch Umkrystallisiren aus wenig warmem Wasser zu trennen ist. Zur Gewinnung des Hypoxanthins und der Harnsäure aus den Barytniederschlägen: dem ursprünglichen, dem in der Gestalt von Häuten sich abscheidenden, und dem zur Abscheidung der flüchtigen Säuren durch Schwefelsäure erzeugten, behandelt man die vereinigten Niederschläge mit kochender Kalilauge, filtrirt, versetzt mit Salzsäure *bis zur*

sauren Reaction, löst den entstehenden Niederschlag abermals in Kalilauge und versetzt mit Salmiak, wodurch die Harnsäure als harnsaures Ammoniak gefällt wird, während das Hypoxanthin gelöst bleibt und beim Abdampfen als gelbweisses Pulver sich abscheidet.

Scheidet das bis zur Syrupsconsistenz abgedampfte Filtrat des Eiweisscoagulums keine wohlausgebildete Krystalle, sondern nach einigem Stehen warzige, krystallinisch aussehende Massen ab, die sich weich und schmierig anfühlen und unter dem Mikroskop als gelblich gefärbte, das Licht brechende Kugeln erscheinen, so deutet dies auf Leucin. Man trennt diese Massen von der Mutterlauge, welche bei weiterem Stehen abermals Leucinausscheidungen absetzt, vereinigt sie, presst tüchtig zwischen Ziegelsteinen aus, und reinigt durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol. Ist Tyrosin zugegen, so bedeckt sich das vom Eiweisscoagulum befreite und abgedampfte Filtrat mit zahlreichen sternförmigen Gruppen feiner Nadeln, die bei der Behandlung mit Weingeist grösstentheils ungelöst bleiben. Man löst sie in kochendem Wasser, woraus sie sich beim Erkalten ausscheiden. Durch Auflösen in Salzsäure, Zusatz von essigsaurem Kali und Kochen werden sie gereinigt und dann näher studirt.

Die Mutterlaugen von den Leucin- und Tyrosinausscheidungen werden wie oben auf flüchtige Säuren, Milchsäure, Bernsteinsäure, Inosit etc. verarbeitet [1]).

Ein von dem Vorstehenden abweichendes Verfahren bei der chemischen Untersuchung von Geweben haben Städeler und Cloëtta [2]) eingeschlagen.

Nach diesem werden die durch Extraction und Auspressen erhaltenen Auszüge zur Coagulation von Eiweiss und Blutfarbstoff unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure zum Kochen erhitzt, die colirte Flüssigkeit hierauf im Wasserbade auf $^1/_{10}$ ihres Volumens abgedampft und mit Bleiessig gefällt. Der Niederschlag, der Harnsäure und Inosit enthalten kann, wird auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen. Aus dem Filtrat entfernt man das überschüssige Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff und dampft zur Syrupsconsistenz ab. Zur Entfernung der in diesem Rückstande gewöhnlich vorhandenen essigsauren Alkalien nimmt man ihn in schwachem kalten Weingeist auf, setzt mit Weingeist verdünnte Schwefelsäure so lange zu, als noch ein Niederschlag von schwefelsauren Alkalien entsteht, und entfernt die überschüssige Schwefelsäure durch vorsichtigen Zusatz von Barytwasser. Das klare Filtrat, so weit eingedampft, bis ein gleiches Volumen absoluten Alkohols eine bleibende Trübung darin hervorbringt, wird bis zum Verschwinden der Trübung erwärmt und der Ruhe überlassen. Sich ausscheidende Krystalle sind näher zu prüfen, sie können Kreatin, aber auch Tyrosin und Taurin sein, welches letztere von Cloëtta jüngst im Lungengewebe aufgefunden wurde. Die Mutterlauge von den Kry-

---

[1]) Genauere Beschreibungen dieser in ihren Grundzügen zuerst von Liebig ersonnenen Methode finden sich: Liebig, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXII, S. 257. Scherer, Verhandl. der phys. u. med. Gesellschaft in Würzburg, Bd. II, S. 212. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIX, S. 375. Gorup-Besanez, Zoochemische Analyse. 2te Aufl. S. 282. Gorup-Besanez, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 1. — [2]) Frerichs u. Städeler, Verhandl. der naturforsch. Gesellschaft in Zürich. Bd. IV, Juli 1855. Cloëtta, ebendas.

stallen vorsichtig weiter abgedampft, scheidet etwa vorhandenes Leucin ab.

Der durch Bleiessig entstandene und ausgewaschene Niederschlag wird, in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Scheiden sich aus der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit nach längerem Stehen kleine weisse, krystallinische Körner ab, die unter dem Mikroskop die Formen der Harnsäure zeigen, so sind selbe zu sammeln und durch die bekannte Murexidprobe auf Harnsäure näher zu prüfen. Die von der Harnsäure getrennte Flüssigkeit wird im Wasserbade so weit abgedampft, bis eine Probe derselben, mit Alkohol versetzt, sich bleibend trübt. Hierauf wird die ganze Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Alkohol vermischt und bis zum Verschwinden der Trübung erwärmt. Setzen sich nach mehrtägigem Stehen am Boden und an den Wänden des Glases krystallinische Massen ab, die, aus Wasser umkrystallisirt, rhombische Prismen darstellen, in Weingeist und Aether unlöslich, von rein süssem Geschmack und ohne Rückstand verbrennbar sind, so ist es wahrscheinlich Inosit, auf den nun noch näher zu prüfen ist.

Die gegebenen Beispiele werden genügen, um von dem Gange einer qualitativen zoochemischen Analyse einen Begriff zu geben. In Bezug auf die quantitative Analyse und weiteres Detail überhaupt muss auf die Lehrbücher der Zoochemie und die vorhandenen Anleitungen zur zoochemischen Analyse verwiesen werden [1]. *G—B.*

Ananasessenz, Ananasöl wird eine Lösung von buttersaurem Aethyloxyd (s. d.) in dem 8- bis 10fachen Gewicht Alkohol genannt; in solcher Verdünnung zeigt der Butteräther einen den Ananasfrüchten auffallend ähnlichen Geruch, und diese Lösung wird daher, wie früher schon zur Fabrication von künstlichem Rum, so jetzt wohl zum Aromatisiren von Conditorwaaren und ähnlichen Producten verwendet. Der hierzu gebrauchte Aether darf keine freien flüchtigen Fettsäuren enthalten, er muss aber nicht gerade reines buttersaures Aethyloxyd sein; man braucht daher hierzu wohl das Gemenge von flüchtigen Fettsäuren, welches bei der Destillation der durch Verseifung der Butter erhaltenen Säuren mit Wasser sich verflüchtigt; die flüchtigen Fettsäuren werden mit Alkohol und Schwefelsäure vollständig ätherificirt, und der reine gut gewaschene Aether wird in reinem starken und fuselfreien, am besten in französischem Alkohol gelöst. *Fe.*

Anatas (Octaëdrit. — *Titane anatase*). Ein zum pyramidalen oder viergliedrigen System gehöriges Mineral, welches in kleinen Krystallen sich vorfindet, die Quadratoctaëder sind, deren Randkanten Winkel von 136° 22′ und deren Seitenkanten Winkel von 97° 56′ haben. Häufig sind die Krystalle sehr verlängert, daher der Name des Minerals, von ἀνάτασις, Erhöhung. Es ist diamantglänzend, durchscheinend bis undurchsichtig, gelblichgrau, honiggelb, hyacinthroth, nelkenbraun und eisenschwarz gefärbt; seltener erscheint es von dunkel-

---

[1]) Als die vollständigsten mögen hier erwähnt werden: Lehmann, Lehrb. d. physiolog. Chem. 2te Aufl. Leipzig 1858. Heintz, Lehrb. der Zoochemie, Berlin 1853. Robin et Verdeil, Traité de chim. anat. et physiol. Paris 1853. Gorup-Besanez, Anleit. zur zoochemischen Analyse. 2te Aufl. Nürnberg 1854.

himmelblauer oder indigblauer Farbe. Es ist deutlich spaltbar, parallel den Flächen des angeführten Octaëders, härter als Apatit, und hat ein specifisches Gewicht = 3,82. Der Bruch ist muschlich und das Pulver farblos. Vor dem Löthrohr ist es unschmelzbar. Nach der Analyse von Vauquelin[1]) ist es als mehr oder weniger reine Titansäure = TiO_2 zu betrachten. Der Anatas findet sich, in einzelnen Krystallen aufgewachsen, im Urgebirge; so, begleitet von Bergkrystall, Epidot, Axinit, Adular u. s. w., zu Oisans im Dauphiné; im Thonschiefer in Norwegen; im Glimmerschiefer im Val Maggia in der Schweiz u. s. w. Der Anatas ist 1783 vom Grafen Bournon entdeckt (s. auch Brookit, Rutil und Titansäure). *P.*

Anatron, Anatrum, ein veralteter und unbestimmter Name für verschiedene Substanzen, Glasgalle, Borax, Salpeter, Smalte u. a.

Anatta, syn. mit Orlean.

Anauxit hat Breithaupt ein zu Bilin in Böhmen in derben körnigen Aggregaten vorkommendes Silicat genannt, dessen chemische Zusammensetzung noch nicht hinreichend genau erforscht ist, um seine Stellung im Systeme zu bestimmen. Nach Plattner's vorläufiger Untersuchung ist der Anauxit im Wesentlichen ein wasserhaltiges Thonerde-Magnesia-Silicat, mit etwa 11,5 Proc. Wasser und 55,7 Proc. Kieselsäure. Er ist weniger hart als Kalkspath, grünlichweiss, perlmutterglänzend, kantendurchscheinend. Specif. Gewicht = 2,26. In einer Richtung sehr vollkommen spaltbar. *Th. S.*

Anbeizen s. Beizen.

Anchusasäure, **Anchusin** } syn. mit Alkannaroth (s. bei Alkanna d. Bd. S. 471).

Andalusit, so benannt nach der spanischen Provinz Andalusien, wo er in Krystallen von besonderer Grösse vorkommt und zuerst aufgefunden wurde, ist ein Mineral von der Zusammensetzung $3 Al_2O_3 . 2 SiO_3$, was 37,5 Proc. Kieselsäure und 62,5 Proc. Thonerde entspricht. Hiermit stimmen zahlreiche Analysen von Bucholz, Thomson, Kersten, Svanberg u. A. vollkommen überein, Andalusite von Herzogau, Tyrol, Munzig, Fahlun u. s. w. betreffend. Nach den Analysen von Bunsen, Erdmann und Hubert giebt es aber auch Andalusite, namentlich von Lysenz in Tyrol, aus Algier u. s. w., denen die Formel $4 Al_2O_3 . 3 SiO_3$ = 40,3 Proc. Kieselerde und 59,7 Proc. Thonerde — zukommt, die man auch schreiben kann $Al_2O_3 . SiO_3 + 3 Al_2O_3 . 2 SiO_3$. Beide chemisch verschiedene Arten besitzen vollkommen gleiche Krystallform (rhombische Prismen von 90° 44′), bieten hierin also ein ganz analoges Verhältniss dar, wie Augit $3 RO . 2 SiO_3$ und Hornblende $RO . SiO_3 + 3 RO . 2 SiO_3$, welche ebenfalls in gleicher Krystallform aufzutreten vermögen. Diese Analogie geht aber noch weiter. Augit und Hornblende sind dimorph, Andalusit ist es auch. Wenigstens gilt dies von der erstgenannten Varietät desselben, welche auch Krystalle von triklinoëdrischer Form bildet. Das in

[1]) Annal. de chim. T. XLII, p. 72.

dieser Krystallgestalt auftretende Mineral $3\,Al_2O_3 \,.\, 2\,SiO_3$ ist der Cyanit (s. d.). Ebenso wie ferner Augit und Hornblende als Paramorphosen vorkommen, findet man gleichfalls den Andalusit in paramorphen Individuen; nämlich in Krystallen von äusserer (rhombischer) Andalusitform, welche aus einer krystallinisch körnigen Masse von (triklinoëdrischem) Cyanit bestehen. Es scheint sogar, dass die meisten Andalusitkrystalle als solche Paramorphosen auftreten, doch zum Theil von einer Feinkörnigkeit der Cyanitmasse, dass man ihre marmorartige Structur nur unter der Loupe oder im polarisirten Lichte unter dem Mikroskope zu erkennen vermag [1]. — Andalusit und Cyanit finden sich in krystallinischen Silicatgesteinen (in Granit, Gneus, Glimmerschiefer u. s. w.). Während aber der erstere sich in denjenigen dieser Gesteine findet, denen wir eine metamorphe Bildungsart zuschreiben, wird der andere nur in den eigentlichen Urgebirgsarten angetroffen. Es hat daher den Anschein, als wäre der normale — nicht paramorphe — Andalusit ein Product nasser Bildung, der Cyanit dagegen ein plutonisches Gebilde, und als sei der paramorphe Andalusit aus dem normalen durch dieselbe plutonische Umbildung entstanden, welche jene Silicatgesteine, in denen er eingewachsen vorkommt, metamorphosirte. Am wenigsten verändert — paramorphosirt — erscheint der Andalusit in denjenigen Krystallen, welche an verschiedenen Fundorten (Fichtelgebirge, Bretagne, Pyrenäen, Algier u. s. w.) im Thonschiefer eingewachsen vorkommen, was durch die nicht weit — nicht bis zur Gneusbildung oder dergleichen — vorgeschrittene Metamorphose dieser Gebirgsart erklärt wird. Solche Andalusite sind unter dem Namen Chiastolith (s. d.) bekannt.

Der normale Andalusit hat ein specif. Gewicht von 3,1 — 3,2; das der schönsten durchsichtigsten Varietäten aus Brasilien ist = 3,16 nach Damour. Das specifische Gewicht des Cyanits ist dagegen = 3,5 bis 3,7. Durch Säuren wird weder Andalusit noch Cyanit zersetzt.

Th. S.

Andaquies-Wachs (*cera de los Andaquies*) ist nach den Angaben von Goudot das Wachs einer eigenen Bienenart, welches von den freien Indianern, die das Gebiet des Orinoko und Amazonenstroms bewohnen, gesammelt und durch Tausch erhalten, und in diesen Gegenden häufig als Ersatzmittel des theureren und seltneren gewöhnlichen Bienenwachses zum Verfertigen von Kirchenlichtern u. dergl. benutzt wird.

Das Wachs ist von Lewy [2] untersucht; es hat, nachdem es durch Auskochen mit Wasser gereinigt ist, ein specif. Gewicht von 0,917 und schmilzt bei 77° C. Es enthält, nach Lewy, 81,6 Proc. Kohlenstoff; 13,5 Proc. Wasserstoff und 4,8 Proc. Sauerstoff. Es ist aber nicht eine einfache Verbindung, sondern wie das Bienenwachs, ein Gemenge von drei verschiedenen Fetten, von denen eines in kochendem Alkohol unlöslich ist, und nach dem wiederholten Auskochen des Andaquies-Wachses mit Alkohol zurückbleibt. Dieser unlösliche Bestandtheil, dessen Menge etwa 50 Proc. des Wachses ausmacht, hat den Schmelzpunkt (72° C.) wie auch die übrigen Eigenschaften und die Zusammen-

---

[1]) In Betreff der chemischen Beziehungen zwischen Andalusit und Cyanit s. Pogg. Annal. Bd. XCI, S. 399. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XIII p. 458.

setzung des Palmwachses, und ist also identisch mit diesem (s. d. Art.).

Von den in kochendem Alkohol gelösten Fetten scheidet sich beim Erkalten eines als eine gelatinöse Masse ab; dieses Fett zeigt den gleichen Schmelzpunkt (82° C.) wie die übrigen Eigenschaften und die Zusammensetzung des auf dem Zuckerrohr sich findenden Wachses des Cerosins (s. d. Art.), und ist daher mit diesem identisch. Das Andaquies-Wachs enthält von diesem Fett etwa 45 Procent.

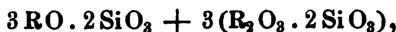
Beim Abdampfen der erkalteten alkoholischen Lösung des Wachses bleiben endlich etwa 5 Proc. eines öligen nicht näher untersuchten Fettes zurück. *(H. K.) Fe.*

Andersonit. Diesen Namen schlägt Haidinger vor für die von Anderson durch Einwirkung von Jod auf Codein (s. d. Art.) erhaltene krystallinische Verbindung.

Andesin nannte Abich einen, in seinen äusseren Eigenschaften dem Albit sehr ähnlichen, in seiner chemischen Zusammensetzung aber wesentlich davon verschiedenen Feldspath aus den Anden in Südamerika, der später auch in den Vogesen und an anderen Orten angetroffen worden ist.

	1.	2.	3.	4.
Kieselsäure	59,60	58,92	59,95	60,26
Thonerde	24,28	25,05	24,13	25,01
Eisenoxyd	1,58	Spur	1,05	Spur
Kalk	5,77	4,64	5,65	6,87
Magnesia	1,08	0,41	0,74	0,14
Kali	1,08	2,06	0,81	0,84
Natron	6,53	7,20	5,39	7,74
Wasser	—	1,27	2,28	—
	99,92	99,55	100,00	100,86

(1) Andesin aus den Anden, nach Abich; (2) A. aus den Vogesen, nach Delesse; (3) A. von Chagey, nach demselben; (4) A. von Frankenstein in Schlesien, sogenannter Saccharit, nach Schmidt. Alle diese Analysen, gleich mehreren anderen desselben Minerals, führen zu dem Sauerstoffverhältniss $SiO_3 : R_2O_3 : RO = 8 : 3 : 1$, also zu der Atom-Proportion 8 : 3 : 3, die somit ein Glied in der, durch die allgemeine Atom-Proportion $SiO_3 : R_2O_3 : RO = n : 3 : 3$ charakterisirten Feldspathreihe (s. Oligoklas) bildet, und der mineralogischen Formel:



$$3RO.2SiO_3 + 3(R_2O_3.2SiO_3),$$

d. h. einem Zweidrittel-Silicate von R_2O_3 und RO entspricht. Die Ansichten G. Rose's und G. Bischofs, dass der Andesin der Anden sehr wahrscheinlich nur ein kalkreicher Oligoklas, und der Andesin der Vogesen ein etwas zersetzter Oligoklas sei, erscheinen durchaus unbegründet. *Th. S.*

Andronia. So nannte Winterl, weiland Professor der Chemie und Botanik zu Pesth (gestorb. 24. Nov. 1809), einen von ihm vermeintlich in der Potasche und der Holzkohle entdeckten elementaren Stoff, dem er, wie einem anderen Namens Thelyke, welchen er in den schwereren Marmorarten aufgefunden haben wollte, höchst wunder-

bare Eigenschaften beilegte, von dem indess die Untersuchungen Buchholz's (Gehlen's Journ. d. Phys. u. Chem. [1807], Bd. III, S. 336) und Vauquelin's (Gilbert's Annal. Bd. XXXIII, S. 451) erwiesen haben, dass er nichts Anderes war, als ein Gemenge von Kieselerde, Thonerde und Kalk.

Die angebliche Entdeckung jener Stoffe stand in genauer Verbindung mit einer eigenthümlichen chemischen Theorie, welche Winterl in verschiedenen Schriften (*Prolusiones ad chemiam saeculi decimi n. u. Budae* 1800; *Accessiones novae ad prolusionem suam primam et secundam. Budae*, 1803; Darstellung der vier Bestandtheile des anorganischen Reichs, aus dem Lateinischen übersetzt von Dr. Schuster, Jena 1804. System der dualistischen Chemie, dargestellt von Schuster, Berlin 1807, 2 Bde.; — Gehlen's Journ. [1808], Bd. VI, S. 1 und 201. auseinandergesetzt hat, welche zwar Nachdenken verräth, aber so viel Unbegründetes und Ungereimtes enthält, dass sie längst mit Recht in Vergessenheit gerathen ist, und heut zu Tage nur noch insofern Erwähnung verdient, als sie einst viel Aufsehen erregt hat. Die zahlreichen Verhandlungen über diesen Gegenstand in den damaligen Zeitschriften, namentlich denen von Gilbert und Gehlen, sind unerfreuliche Denkmäler einer Zeit, welche, durch vorwaltenden Hang zu wilden Speculationen, eine ziemlich unfruchtbare für die Chemie in Deutschland genannt werden muss. *P.*

Aneignung (*Appropriatio*) nannten die älteren Chemiker den Fall, wo zwei Körper sich nur zu einem homogenen Ganzen vereinigen, wenn der eine von ihnen vorher mit einem dritten Körper verbunden worden ist. Die Ursache eines solchen Falles, zu denen z. B. die Löslichkeit der Thonerde in Wasser nach ihrer Verbindung mit Schwefelsäure gehören würde, nannten sie aneignende oder vermittelnde Verwandtschaft (*Affinitas approximans, appropriata* oder *adjuta; Affinité d'intermède*). *P.*

Anemon, Anemonin, Anemonen- oder Pulsatillencamphor, Anemoneum. Dieser scharfe Stoff soll 1779 von Heyer[1] entdeckt, nach Wittstein's Angabe jedoch schon vor Heyer von Störk[2]) beschrieben sein; nach Heyer ist dieser Körper noch von Vauquelin und Robert[3]), später von Schwarz[4]), Löwig und von Weidmann[5]), zuletzt von Fehling[6]) untersucht. Die bei der Elementaranalyse des Anemonins von den letzteren Chemikern gefundenen Zahlenresultate, sowie die verschiedenen Angaben über die Eigenschaften des Körpers weichen so wesentlich von einander ab, und sind zum Theil so widersprechend, dass man nicht wohl umhin kann anzunehmen, es seien hier verschiedene Körper untersucht.

Nach Löwig und Weidmann ist die Formel des Anemonins $C_7H_3O_4$ (54,5 Kohlenstoff; 3,9 Wasserstoff); Fehling giebt für die Zusammensetzung die Formel $C_{15}H_6O_6$ (62,5 Kohlenstoff; 4,1 Wasser-

---

[1]) Crell's Chem. Journ. Bd. II, S. 2; Crell's Neue Entdeck. Bd. IV, S. 42. — [2]) Libellus de usu med. Pulsat. nigric. Wien 1771. — [3]) Journ. de pharm. T. VI p. 229. — [4]) Geiger's Magaz. Bd. X, S. 188; u. Bd. XIX, S. 167. — [5]) Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XLVI, S. 45. — [6]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII, S. 278.

stoff). Die Unterschiede sind darnach zu bedeutend, als dass sie in Beobachtungsfehlern liegen können.

Das Anemonin ist von Heyer aus der *Anemone pratensis* und *A. pulsatilla*, später von Schwarz aus der *A. nemorosa* dargestellt, es findet sich in den Blüthen und im Kraut, aber nicht in den Wurzeln dieser Pflanzen; es wird am besten wohl aus dem frischen Kraut dargestellt, indem dasselbe gestampft und dann mit dem zwei- bis dreifachen Gewicht Wasser destillirt wird; das Destillat wird über frisches Kraut cohibirt, oder es wird von dem Destillat etwa der achte Theil abdestillirt, die sehr scharf schmeckende und riechende Flüssigkeit bleibt mehrere Wochen an der Luft an einem kühlen Ort stehen, wobei sich das Anemonin krystallinisch abscheidet, meistens gemengt mit pulveriger Anemonsäure (s. unten), während der Geruch dabei weniger scharf, zugleich aber sauer wird.

Das frische Destillat enthält kein Anemonin, aber ein nicht saures Oel von scharfem Geruch und Geschmack, das sich ihm durch Schütteln mit Aether entziehen lässt; Schwarz vermuthet nun, dass aus diesem Oel bei hinreichender Einwirkung von Luft Anemonsäure, wenn diese nicht genug einwirken könne aber Anemonin entstehe, welches letztere daher vielleicht eine Verbindung des Oels mit Anemonsäure sei, eine Vermuthung, die jedoch noch zu erweisen ist.

Der Anemonin bildet weisse blätterige oder nadelförmige Krystalle, die, nach Frankenheim [1]), rhombisch sind mit den Winkeln: $\bar{P} \infty : \infty \bar{P} \infty = 130^0\,34'$; $\breve{P} \infty : \infty \acute{P} \infty = 112^0\,15'$. Die Krystalle sind schwerer als Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur sind sie geruchlos und anfangs geschmacklos, hinterher schmecken sie brennend. Das Anemonin wirkt giftig: seine Lösung in ätherischen oder fetten Oelen in das Auge gebracht erweitert die Pupille; dieselbe Wirkung zeigt sich bei Kühen, Hunden und Kaninchen auch bei innerlichem Gebrauch; bei kataraktösen Thieren trat nach 7 Monat langem Gebrauch eine Lichtung ein (Eichmann [2]).

Das Anemonin löst sich auch bei Siedhitze sehr wenig in Wasser; es ist kaum in kaltem, dagegen ziemlich leicht in siedendem Alkohol löslich, und beim Erkalten scheidet es sich wieder krystallinisch ab. Nach Löwig ist es löslich in Aether, nach Fehling löst es sich selbst beim Sieden kaum darin. In ätherischen und fetten Oelen ist es löslich. Die weingeistige Lösung reagirt vollkommen neutral.

Das Anemonin schmilzt, nach Heyer, leicht, schmeckt dann sehr beissend und scharf, und macht die Zunge auf mehrere Tage unempfindlich; auf einem offenen Blech an der Luft erhitzt, verdampft es vollständig und unzersetzt (?) in stechend riechenden Augen und Nase heftig angreifenden Dämpfen. Nach Fehling wird es beim Erhitzen auf einem Uhrglase bis gegen 150° C. weich, ohne vollständig zu schmelzen; bei 150° C. entwickeln sich aus der nicht ganz flüchtigen Masse unter Zersetzung derselben Wasser und stechend riechende Dämpfe, wobei ein fester gelber Rückstand bleibt, der sich erst gegen 300° C. weiter zersetzt unter Zurücklassung von Kohle.

Chlorgas zersetzt das Anemonin bei gelinder Wärme, wobei sich unter Entwickelung von viel Salzsäuredämpfen ein flüchtiger gelber

[1]) Archiv d. Pharm. [2.] Bd. LXIII, S. 1; Pharm. Centralbl. 1850, S. 618.
[2]) Pharm. Centralbl. 1855, S. 640.

ölartiger Körper bildet. Brom und Jod sollen nicht merkbar zerlegend darauf einwirken. — In kalter concentrirter Schwefelsäure löst es sich ohne Zersetzung, und bei baldigem Wasserzusatz scheidet es sich unverändert ab, bei längerer Einwirkung der Säure wird es jedoch zersetzt (Löwig und Weidmann). Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure soll sich, nach Fehling's Beobachtung, bei längerem Stehen färben, dem andere Angaben widersprechen. Von verdünnter Schwefelsäure scheint es erst nach längerem Kochen zersetzt zu werden.

Beim Behandeln mit concentrirter Salzsäure wird es zersetzt, Löwig vermuthet, dass hierbei Anemoninsäure entstehe; verdünnte Säure zeigt keine bemerkbare Einwirkung. Beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure bildet sich Ameisensäure; kochende Salpetersäure oxydirt den Körper zu Oxalsäure.

Das Anemonin löst sich leicht aber unter Zersetzung und mit gelber Farbe in alkalischen Lösungen (s. unten); mit Bleioxyd und Silberoxyd verbindet es sich ohne zersetzt zu werden. Die Verbindung mit Bleioxyd, $PbO . C_{15} H_6 O_6$, welche leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser löslich ist, wird erhalten, wenn man Bleioxyd mit Anemonin und Wasser kocht, aus der siedend filtrirten Flüssigkeit scheidet sich das Anemonin-Bleioxyd beim Erkalten krystallinisch ab, gemengt mit etwas freiem Anemonin, das ihm durch heissen Alkohol leicht entzogen wird. Wird die wässerige durch Kochen von Anemonin mit Bleioxyd erhaltene Lösung mit starkem Alkohol gefällt, so scheidet sich eine basischere Verbindung, $2 PbO . C_{15} H_6 O_6$, als unkrystallinisches Pulver aus.

Beim Kochen von kohlensaurem Silberoxyd mit Anemonin und Wasser, wird ein beim Erkalten des Filtrats krystallisirendes Anemonin-Silberoxyd erhalten.

Anemonin löst sich schon in der Kälte leicht in Alkalien, und indem es diese neutralisirt bilden sich gelbe unkrystallinische Verbindungen; nach Löwig und Weidmann verwandelt sich das Anemonin hierbei einfach durch Aufnahme der Elemente des Wassers in eine Säure, die sie Anemoninsäure nennen. Am leichtesten erhält man diesen Körper durch Auflösen von Anemonin in Barytwasser, bis die gelbe Auflösung nur schwach alkalisch reagirt, wobei sich leicht rothe Flocken eines basischen Salzes abscheiden, welche sich auf Zusatz von Anemonin wieder lösen. Der überschüssige Baryt wird dann durch Kohlensäure gefällt, die erwärmte Flüssigkeit filtrirt und das Filtrat mit essigsaurem Blei niedergeschlagen, und der Niederschlag nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Beim Abdampfen des Filtrats bleibt die Anemoninsäure von Löwig und Weidmann, deren Zusammensetzung $HO . C_7 H_4 O_5$ ist, als eine amorphe durchscheinende braune, an der Luft bald feucht werdende Masse zurück; sie schmeckt sauer, ist leicht löslich in Wasser, schwieriger in Weingeist, in Aether ist sie unlöslich; sie schmilzt unter 100° C. Ihre wässerige Lösung zersetzt selbst die kohlensauren Salze. Die anemoninsauren Salze sind braun und unkrystallisirbar; die Salze der Alkalien sind leicht löslich in Wasser, die neutralen Salze geben mit den Quecksilberoxydul-, Quecksilberoxyd-, Bleioxyd- und Silberoxydsalzen voluminöse gelblichweisse Niederschläge; das Bleisalz hat die Formel $PbO . C_7 H_4 O_5$ (Löwig und Weidmann).

Nach Fehling ist die Zersetzung des von ihm untersuchten Ane-

monins bei Einwirkung von Basen nicht so einfach, und es entstehen hier mehrere Producte neben einander, deren Gemenge nach dem Abscheiden der Base als eine gelbe gummiartige Masse zurückbleibt. Ist das Anemonin mit Barytwasser behandelt, so fällt aus der gelben Lösung bei Einwirkung von Kohlensäuregas der überschüssige Baryt gelbgefärbt durch einen beigemengten organischen Körper; wird der Niederschlag in Essigsäure gelöst, und der Baryt vorsichtig mit Schwefelsäure ausgefällt, so wird ein gelber krystallinischer, weiter nicht untersuchter organischer Körper erhalten, der, mit Ammoniak versetzt, weder Silber- noch Bleisalze fällt.

Die durch Behandeln mit Kohlensäure erhaltene neutrale Barytlösung giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen hellgelben Niederschlag $PbO . C_9 H_4 O_4$, welcher also wie das Anemonin, der Zusammensetzung nach, Kohlenstoff und die Elemente des Wassers enthält, daher allerdings aus demselben durch Aufnahme von Wasser allein entstanden sein könnte. Der Zusammenhang zwischen dem Anemonin und diesen Zersetzungsproducten lässt sich nicht mit einiger Sicherheit erkennen, so lange nicht die Zusammensetzung des krystallinischen mit dem kohlensauren Baryt niederfallenden Körpers bekannt ist.

Verschiedene Arten von *Clematis*, von *Ranunculus*, von *Aconitum*, von *Rhus*, dann *Arum maculatum*, *Scilla maritima* und mehrere andere Pflanzen geben, wenn im frischen Zustande mit Wasser destillirt, ein Destillat von scharfem Geschmack und Geruch wie die Anemone-Arten; das Destillat von Ranunculus-Arten soll auch beim Stehen eine feste krystallinische Substanz absetzen, ob hier aber ein dem Anemonin gleicher oder ihm ähnlicher Stoff erhalten ward, ist nicht weiter bekannt. *Fe.*

Anemoninsäure s. bei Anemonin.

Anemonöl ist, nach Schwarz, in dem wässerigen Destillat der Anemone-Arten erhalten, und geht an der Luft in Anemon und Anemonsäure über (s. d. Art.).

Anemonsäure [1]. Ein amorpher Körper, der sich neben dem Anemonin aus dem wässerigen Destillat von *Anemone pulsatilla*, *A. pratensis* oder *A. nemorosa* beim Stehen an der Luft ausscheidet. Schon Grossmann und später Heyer hatten bemerkt, dass sich aus dem über *Anemone pratensis* oder *A. pulsatilla* destillirten Wasser neben den Krystallen von Anemonin eine pulverige Substanz abscheidet, welche sie als ein Magisterium bezeichneten. Schwarz erhielt den Körper dann aus dem Destillat von *Anemone nemorosa* und nannte ihn Anemonsäure, da derselbe, nach ihm, saure Eigenschaften hat. Die Elementarzusammensetzung der Anemonsäure entspricht nach einer Analyse von Fehling der Formel $C_{30} H_{13} O_{14}$ oder vielleicht $C_{20} H_9 O_9$. Da noch keine Verbindung der Säure dargestellt ist, so hat ihr Atomgewicht nicht festgestellt werden können, und daher ist es nicht möglich nach der Analyse allein zu entscheiden, welches die richtige Formel sei. Nimmt man für das Anemonin die Formel von Fehling zu $C_{15} H_6 O_6$, so hat die Säure sich gebildet entweder durch Aufnahme von Sauerstoff und

[1] Literatur s. bei Anemon.

Wasser ($2 C_{15} H_6 O_6 + HO + O = C_{30} H_{13} O_{14}$) oder nur durch Aufnahme der Elemente des Wassers ($4 C_{15} H_6 O_6 + 3 HO = C_{60} H_{27} O_{27}$).

Die aus dem wässerigen Destillat beim Stehen an der Luft sich abscheidende Säure ist weiss, sie ist, wenn durch längeres Liegen an der Luft frei von Anemonin, geruchlos und geschmacklos, und ist so gut wie unlöslich in Wasser, in Alkohol, in Aether und auch in flüchtigen Oelen. Nach Schwarz färbt sich beim Uebergiessen mit Lackmuslösung in der Kälte die Säure selbst roth, beim Erhitzen damit wird sie wieder farblos, während dann die Lackmuslösung dunkelroth wird. Die Anemonsäure ist nicht ohne Zersetzung flüchtig, sie wird durch Salpetersäure wie durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt. In Berührung mit den Alkalien bildet ein kleiner Theil der Anemonsäure eine gelbe alkalische Lösung, während die grössere Menge derselben eine unlösliche gelbe oder braune Substanz bildet, welche auch Alkali enthält, das sich durch Auswaschen mit Wasser nicht entfernen lässt.

Schwarz hält die weisse Anemonsäure, wie sie sich unmittelbar aus dem wässerigen Destillat abscheidet, nach späteren Mittheilungen nicht für die reine Säure, sondern für eine Verbindung der eigentlichen Anemonsäure mit einer flüchtigen Säure, welche letztere viel Aehnlichkeit mit Essigsäure hat, und vielleicht mit derselben identisch ist. Beim Auskochen der weissen Anemonsäure mit Wasser soll nun die flüchtige Säure entzogen werden, und dann die reine nicht flüchtige Anemonsäure zurückbleiben; diese ist gelblich, sie färbt sich in Lackmuslösung nicht roth, und verändert auch die Tinctur nicht; sie giebt beim Kochen mit kohlensaurem Baryt und Wasser keine gelbliche Flüssigkeit, wie dies die rohe Anemonsäure thut. Direct ist die flüchtige Säure nicht weiter untersucht, daher auch ihre Eigenthümlichkeit nicht weiter erwiesen ist.

Die Anemonsäure soll sich aus dem Anemonöl bei hinreichendem Luftzutritt bilden, daher namentlich beim Abdampfen des concentrirten Anemonwassers in flachen Gefässen an der Luft; hierbei soll sich aber, da die flüchtige Anemonsäure fortgeht, hauptsächlich eine hellgelbe Anemonsäure bilden. Wenn ein beschränkter Luftzutritt die vollständige Umwandlung des Anemonöls in Anemonsäure verhindert, so soll sich eine Verbindung des Oels mit der Säure krystallisirt als das sogenannte Anemonin abscheiden. Diese Angaben von Schwarz sind durch seine mangelhaften Versuche keinenfalls hinreichend erwiesen, und der Gegenstand bedarf daher einer weiteren und genaueren Untersuchung.

Fe.

Anethol nannte Gerhardt die verschiedenen isomeren Modificationen, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure und Metallchloriden auf Anisöl (s. d. Art.) entstehen.

Angelicabalsam. Man erhält, wenn die Wurzel der *Angelica Archangelica L.* mit starkem oder absolutem Alkohol ausgezogen, der meiste Alkohol von dem Auszug abdestillirt und der Rückstand auf dem Wasserbade ruhig verdampft wird, eine zähe Masse, die sich beim Stehen in zwei Schichten scheidet. Die untere wässerige ist hellgelb, in Wasser löslich, enthält viel krystallisirbaren und nicht krystallisirbaren Zucker, Bitterstoff, eisengrünenden Gerbstoff, freie Aepfelsäure, und besitzt die Consistenz von Honig. Die obere Schichte ist

lunkelbraun, dick, harzartig, in Wasser nicht, wohl aber in Alkohol ınd Aether löslich; Buchholz und Brandes, welche darin die wirkamen Bestandtheile der Wurzel concentrirt enthalten annehmen, haen sie Angelicabalsam genannt. Sie stellten den Balsam aus dem lkoholischen Extract dar, indem sie dasselbe nach dem Abdampfen nit Wasser abwaschen und mit Aether ausziehen; die ätherische Löung hinterlässt dann beim Verdampfen den schwarzbraunen Balsam, twa 6 Proc. vom Gewicht der Wurzel betragend. Er löst sich in Alohol und Aether, in fetten und flüchtigen Oelen. Dieses als Balsam ezeichnete Gemenge ist von Buchner d. J. [1]) zuerst näher untersucht. Er versetzte denselben mit einer hinreichenden Menge Aetzkalilauge ınd destillirte einen Theil des Wassers ab, worauf sich eine geringe Menge ätherischen Oeles abschied; die länger mit der Lauge erhitzte Masse liess beim Filtriren einen wachsartigen Körper zurück, das Angelica-Wachs; aus der Flüssigkeit krystallisirte bei einer gewissen Concentration ein sogenanntes Unterharz Angelicin (s. d.) genannt, aus. Bei Uebersättigung des Rückstandes mit Schwefelsäure und Destillaion ging mit dem Wasser Buttersäure und eine neue krystallisirbare Säure über, Angelicasäure genannt, auf die Buchner zuerst aufmerksam machte, und die später von Meyer und Zenner näher untersucht wurde.
(*V.*) *Fe.*

Angelicaöl. Wenn die Wurzel von *Angelica Archangelica* mit Wasser und Kalkhydrat (auf 100 Pfund der Wurzel etwa 5 bis 6 Pfund) destillirt oder der Angelicabalsam mit Kalihydrat erhitzt wird, so geht mit den Wasserdämpfen ein ätherisches Oel von durchdringendem nicht unangenehm campherartigem Geruch und gewürzhaft brennendem Geschmack über, welches leichter als Wasser und anfangs farblos ist, später braun wird; es soll etwa $^1/_2$ Proc. der Wurzel betragen.
(*V.*) *Fe.*

Angelicasäure, Sumbulolsäure. Eine in der Angelicawurzel enthaltene, der Valeriansäure ähnliche, und überhaupt in vielen Beziehungen den flüchtigen Fettsäuren sich anschliessende flüchtige Säure. Ihre Formel ist $HO . C_{10}H_7O_3$, sie unterscheidet sich von der Valeriansäure ($HO . C_{10}H_9O_3$), welche auch in der Angelicawurzel enthalten ist, sowie von der sogenannten Fettsäure oder Brenzölsäure ($2 HO . C_{20}H_{16}O_6 = 2 (HO . C_{10}H_8O_3)$ nur durch den verschiedenen Wasserstoffgehalt, indem sie, bei gleichen Aequivalenten Kohlenstoff und Sauerstoff wie diese, 2 Aeq. Wasserstoff weniger als die Valeriansäure und 1 Aeq. weniger als die Fettsäure enthält. Sie ist der Zusammensetzung wie den Eigenschaften nach homolog mit der Acrylsäure ($HO . C_6H_3O_3$) und der Oelsäure ($HO . C_{36}H_{33}O_3$). Die Angelicasäure ist 1842 von J. Buchner [2]) in der Wurzel der *Angelica Archangelica* entdeckt, aber nur im noch nicht ganz gereinigten Zustande abgeschieden; Meyer und Zenner [3]) stellten die Säure dann rein dar, und gaben bei einer genaueren Untersuchung auch die Zusammensetzung derselben zuerst an. Reinsch [4]) fand darauf in der Moschus- oder Sumbulwurzel eine krystallisirbare Säure, welche er für eigenthümlich hielt, und Sumbulolsäure nannte; später fand er selbst in Gemeinschaft mit

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLII, S. 226. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd XLII, S. 226. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LV, S. 317. — [4]) Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XIII, S. 68.

Ricker [1]), dass diese identisch mit Angelicasäure sei, was Berzelius [2]) schon früher als wahrscheinlich bezeichnet hatte. Gerhardt [3]) erhielt die Säure, indem er das Römisch-Kamillenöl (von *Anthemis nobilis*) mit weingeistiger Kalilösung behandelte oder mit Kalihydrat bis zum Schmelzen des letzteren erhitzte, wobei sich bei nicht zu starkem und nicht zu lange fortgesetztem Erhitzen angelicasaures Kali bildet, aus dem durch Zersetzung mit Schwefelsäure die flüchtige Säure abgeschieden werden kann. Gerhardt nimmt an, dass das genannte Oel den Aldehyd der Angelicasäure ($C_{10}H_8O_2$) enthalte, welcher hierbei durch Oxydation die Säure liefert.

Endlich liefert auch das Peucedanin bei Einwirkung geistiger Kalilösung durch Spaltung Angelicasäure und Oreoselin (Wagner [4]):



$$\underbrace{C_{24}H_{12}O_6}_{\text{Peucedanin}} + KO.HO = \underbrace{KO.C_{10}H_7O_3}_{\text{Angelicas. Kali}} + \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Oreoselin.}}$$

Nach Buchner erhält man die Säure aus der Angelicawurzel, indem man zuerst durch Ausziehen der Wurzel mit Alkohol den sogenannten Angelicabalsam darstellt und die harzartige Masse mit Kalilauge auszieht (s. oben bei Angelicabalsam). Zweckmässiger wendet man das Verfahren von Meyer und Zenner an, welche die getrocknete Wurzel mit 6 bis 10 Proc. ihres Gewichts Kalkhydrat und hinreichendem Wasser auskochten, wobei neben der Angelicasäure Valeriansäure und viel Essigsäure erhalten wird. Statt des Kalks darf man kein Kali anwenden, weil die Wurzel dadurch unter Ammoniakentwickelung zu einer voluminösen schleimigen Masse aufquillt, so dass die Flüssigkeit kaum davon zu trennen ist. Die, wie angegeben, mit Kalk dargestellte Abkochung wird durch Leinwand abgepresst, und die nach dem Absetzen erhaltene klare stark braun gefärbte Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz abgedampft; die Flüssigkeit wird jetzt, nachdem sie mit Schwefelsäure übersättigt ist, destillirt, bis die grösste Masse des Wassers übergegangen ist. Man erhält in der Vorlage ein trübes, stark sauer reagirendes, und eigenthümlich aromatisch fenchelartig riechendes wässeriges Destillat, auf dessen Oberfläche sich eine saure ölige Schicht abscheidet. Das ganze Destillat wird mit Kali gesättigt, eingedickt und zuletzt im Wasserbade bis zur Trockne eingedampft, wobei der fenchelartige Geruch verschwindet, indem die Flüssigkeit zugleich braun wird. Die Salzmasse wird mit Schwefelsäure übersättigt und dann destillirt, wobei mit dem trüben, Essigsäure haltenden und stark sauren Wasser Valeriansäure in öligen Tropfen übergeht, die sich zum Theil auf der Oberfläche sammeln; bei guter Abkühlung und besonders nach längerem Stehen setzen sich nadelförmige oft zolllange Krystalle von Angelicasäure aus dem Wasser ab, zum Theil scheiden sie sich auch schon im Kühlrohr oft in Menge ab, so dass sie dieses ganz erfüllen. Auf den Rückstand in der Retorte giesst man wieder etwas Wasser und destillirt von Neuem, und wiederholt diese Operation mehrere Mal, um alle Säure zu gewinnen.

---

[1]) Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XVI, S. 12; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 341. — [2]) Jahresber. v. Berzelius, Bd. XXIV, S. 500. — [3]) Ann. de chim. et de phys. [3.] T. XXIV, p. 96; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVII, S. 235; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLV, S. 321. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 275; Pharm. Centralbl. 1854 S. 690; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1854 S. 639.

Die so erhaltenen Säurekrystalle werden durch wiederholtes Umchmelzen unter wenig heissem Wasser leicht gereinigt; aus 100 Pfd. Vurzeln werden 4 bis 6 Unzen reine Angelicasäure erhalten.

Nach **Berzelius** wird die Angelicasäure sich wahrscheinlich unaittelbar aus der Wurzel durch Destillation derselben mit Wasser und chwefelsäure erhalten lassen.

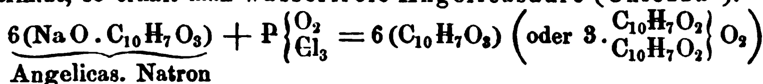
Reinsch hatte die Säure aus der Sumbulwurzel in gleicher Weise vie **Buchner** aus der Angelicawurzel dargestellt.

Die Angelicasäure bildet lange farblose durchsichtige sauer reairende Nadeln, sie hat einen aromatischen Geruch, ist wenig löslich a kaltem, etwas mehr in heissem Wasser; in Alkohol, Aether, in flüchigen und in fetten Oelen ist sie sehr leicht löslich. Sie schmilzt bei 45° C., und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; bei 190° C. siedet ie, und destillirt unzersetzt über. Die Zersetzungen der Säure sind is jetzt wenig studirt.

Wird die Angelicasäure mit Kalihydrat zum Schmelzen erhitzt, so erfällt sie unter Wasserstoffentwickelung in Essigsäure und Propionsäure:

$$\underbrace{KO.C_{10}H_7O_3}_{\text{Angelicas. Kali}} + KO.HO + 2HO = \underbrace{KO.C_6H_5O_3}_{\text{Propions. Kali}} + \underbrace{KO.C_4H_3O_3}_{\text{Essigs. Kali}} + 2H.$$

Wird ein angelicasaures Salz mit Phosphoroxychlorid $\left(P\begin{cases}O_2\\Cl_3\end{cases}\right)$ erhitzt, so erhält man **wasserfreie Angelicasäure** (**Chiozza**[1]).



$$\underbrace{6(NaO.C_{10}H_7O_3)}_{\text{Angelicas. Natron}} + P\begin{cases}O_2\\Cl_3\end{cases} = 6(C_{10}H_7O_3)\left(\text{oder } 3.\begin{matrix}C_{10}H_7O_2\\C_{10}H_7O_2\end{matrix}\Big\}O_2\right)$$

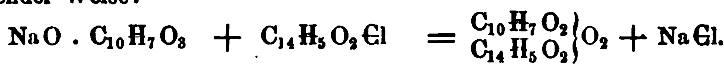


$$+ 3NaO.PO_5 + 3NaCl.$$

Die wasserfreie Angelicasäure ist eine farblose ölige Flüssigkeit, welche durchaus neutral reagirt, sie ist schwerer als Wasser, sie bleibt selbst mehrere Grade unter 0° C. noch flüssig, hat in der Kälte einen schwachen eigenthümlichen, von dem des Hydrats durchaus verschiedenen Geruch; in der Hitze entwickelt sie scharfriechende Dämpfe. In Berührung mit Wasser verwandelt sie sich nur langsam in Säurehydrat; die concentrirten Lösungen der reinen Alkalien sowie festes Alkalihydrat wandeln sie in der Hitze augenblicklich in angelicasaures Salz um.

Die wasserfreie Angelicasäure ist nicht ohne Zersetzung flüchtig; beim Erhitzen fängt sie bei 240° C. an zu sieden, der Siedepunkt steigt bald auf 250° C., bei welcher Temperatur er längere Zeit constant bleibt; gegen Ende der Destillation wird das Destillat immer dunkler, und zuletzt bleibt in der Retorte ein kohliger Rückstand. Das Destillat enthält Angelicasäurehydrat und ausserdem eine geringe Menge eines neutralen Oels von Geruch des Pfeffermünzöls.

Das **Benzoylchlorid** zersetzt die angelicasauren Salze beim Erhitzen unter Bildung von wasserfreier Angelica-Benzoësäure in folgender Weise:



$$\underbrace{NaO.C_{10}H_7O_3}_{\text{Angelicasaures Natron}} + \underbrace{C_{14}H_5O_2Cl}_{\text{Benzoylchlorid}} = \underbrace{\begin{matrix}C_{10}H_7O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\Big\}O_2}_{\text{Angelica-Benzoësäure}} + NaCl.$$

---

[1]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. XXXIX, p. 210; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVI, S. 260; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIX, S. 63; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853 S. 431.

Diese Doppelsäure ist ein farbloses neutrales Oel, es riecht wie die wasserfreie Angelicasäure, und ist schwerer als Wasser; es wird in einem Gemisch von Schnee und Salz wohl dickflüssig, ohne aber zu krystallisiren; beim Erhitzen stösst es scharfe Dämpfe aus. Bei Berührung mit Feuchtigkeit geht es nur langsam in Säurehydrat über, auch kalte Kalilauge greift es nur langsam an, durch kochende Alkalilösung sowie durch festes Kalihydrat wird es dagegen sogleich in angelicasaures und benzoësaures Salz verwandelt. *Fe.*

Angelicasaure Salze. Die angelicasauren Salze verlieren beim Abdampfen in der Wärme leicht Säure; die mit alkalischer Basis sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das Natronsalz soll zerfliesslich sein, das Ammoniumoxydsalz in Nadeln krystallisiren. Die Verbindungen mit den Erden sind nicht in Alkohol, wohl aber in Wasser löslich, das Bleisalz ist schwer in Wasser löslich, das Silbersalz aber löst sich in Wasser und in Alkohol. Das Eisenoxydsalz ist ein fleischfarbiger Niederschlag.

Angelicasaures Bleioxyd, $PbO . C_{10} H_7 O_3$, erhält man durch Auflösen von Bleioxyd in der wässerigen Lösung der Säure, Abdampfen in gelinder Wärme und Abkühlung der Flüssigkeit, wo es leicht in schön ausgebildeten Krystallen anschiesst. Selbst schon beim Kochen seiner Lösung verliert das Salz leicht einen Theil der Säure, wird basisch und krystallisirt dann in Blättchen. Beim Erwärmen backt das neutrale, lufttrockene Salz leicht zusammen und schmilzt, verliert aber dabei etwas Säure. Im luftleeren Raum trocknet es nur schwierig, aber bei längerem Erwärmen bis zu 60° C. verflüchtigt sich auch schon Säure. Das Salz ist deshalb schwer ganz trocken und neutral zu erhalten.

Angelicasaurer Kalk, $CaO . C_{10} H_7 O_3 + 2 HO$, wird wie das Bleisalz erhalten. Er ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in Blättchen. Man kann ihn bei 100° C. trocknen, da er keine Säure bei dieser Temperatur verliert und sein Krystallwasser sonst nur unvollständig abgiebt.

Angelicasaures Silberoxyd, $AgO . C_{10} H_7 O_3$, wird ebenfalls durch Lösung von Silberoxyd in wässeriger Angelicasäure erhalten. Indem man die noch etwas freie Säure enthaltende Lösung bei möglichst gelinder Wärme abdampft, bilden sich kleine graulichweisse Krystalle, die sowohl in Wasser wie in Alkohol löslich sind. Bei rascherem Abdampfen geht mit den Wasserdämpfen viel Säure fort und man erhält kleine Blättchen, die mehr Silberoxyd als das neutrale Silbersalz enthalten. Das Silbersalz kann zweckmässig zur Trennung der beiden in der Angelicawurzel enthaltenen Säuren benutzt werden, da das valeriansaure Silberoxyd als weisser Niederschlag erhalten wird, wenn man die gemischten wässerigen Lösungen der Valerian- und Angelicasäure mit Ammoniak genau sättigt und mit salpetersaurem Silber versetzt, während das angelicasaure Silbersalz aufgelöst bleibt und von dem baldriansauren Salz mit Alkohol leicht vollständig abgewaschen wird. *(V.) Fe.*

Angelicawachs. Wenn man die mit Kalilauge gekochte heisse Lösung des Angelicabalsams (s. S. 999) filtrirt, so erhält man eine wachsähnliche, jedoch in Alkohol und Aether leichter als Bienenwachs lösliche, zum Theil in Flocken, zum Theil in warzenförmigen Anhäufun-

gen beim Erkalten sich ausscheidende, in Kalilauge wenig lösliche, beim Sieden der Flüssigkeit schmelzende, weisse Substanz, welche Buchner Angelicawachs genannt hat und von der er vermuthet, dass sie bei langer Aufbewahrung der Wurzel aus dem darin enthaltenen Angelicin entstehen könne. Das Wachs ist indess nicht näher untersucht. (*V.*) *Fe.*

Angelicin. Wenn man, nach Buchner d. J., den Angelicabalsam (s. d. S. 1099) mit Kalilauge kocht, von dem unlöslichen, wachsartigen, in Flocken ausgeschiedenen Rückstand abfiltrirt, die Flüssigkeit zur Trockne bringt, mit Alkohol auszieht, und in diese Lösung kohlensaures Gas leitet, so scheidet sich, indem die Verbindung des Kalis mit Angelicin zersetzt wird, kohlensaures Kali als krystallinisches Pulver ab, während das Angelicin und die Verbindung des Kalis mit noch einem anderen organischen Stoffe gelöst bleiben. Die filtrirte Flüssigkeit hinterlässt diese Körper beim Verdampfen, und aus dem Rückstande zieht Aether das Angelicin aus, während er die anderen Substanzen ungelöst lässt. Das Angelicin schiesst zum Theil in feinen Prismen an, zum Theil scheidet es sich als amorphe Masse aus. Es hat einen anfangs unbedeutend, später andauernd gewürzhaften, brennenden Geschmack. Buchner hält es für ein krystallisirbares Unterharz und glaubt von ihm nächst dem ätherischen Oel die Wirksamkeit der Wurzel herleiten zu müssen. In frischer Wurzel fand er viel, in sehr alter fast gar kein Angelicin, die Menge des vorhandenen Angelicawachses aber stand dazu gerade in umgekehrtem Verhältniss, er glaubt deshalb, dass die Zusammensetzung beider in nahem Zusammenhang stehe, und dass letzteres sich aus ersterem bilden könne. Es sind beide Substanzen jedoch nicht näher untersucht. (*V.*) *Fe.*

Anglarit ist nach dem Fundort ein bei Anglar im Departement Haute-Vienne vorkommender Vivianit genannt.

Anglesit, syn. mit Bleivitriol (s. d. Art.).

Angusturin. Brandes glaubte aus der ächten Angusturarinde, der Rinde von *Cusparia febrifuga* (*Humboldt*) oder *Galipea officinalis* (*Hancock*), eine organische Salzbase dargestellt zu haben, welche jedoch weder Pfaff noch Geiger und Hesse daraus erhalten konnten. Saladin stellte dann aus dieser Rinde allerdings eine krystallisirbare Substanz dar, welche aber durchaus keine basischen Eigenschaften zeigte, er nannte sie Cusparin (s. d. Art.), ein Körper, der darnach also nicht identisch ist mit dem Angusturin von Brandes, dessen Existenz wenigstens sehr problematisch ist. *Fe.*

Anhydride nennt Gerhardt die sogenannten wasserfreien Säuren, welche letztere Bezeichnung insofern unpassend ist, als diese Körper nicht mehr Säuren sind, sondern neutrale Verbindungen, welche man aber ansehen kann als entstanden aus den Säurehydraten durch Ausscheidung der Elemente des Wassers, und welche durch Aufnahme von Wasser wieder in diejenigen Säurehydrate übergehen, aus denen sie entstanden sind. Sie haben den Namen der wasserfreien Säuren ihrer Entstehung nach, und weil sie dieselbe empirische Zusammensetzung haben, wie die in den trockenen Salzen mit dem basischen Oxyd verbundene Säure.

Bei den anorganischen Säuren sind die Anhydride der Chrom-

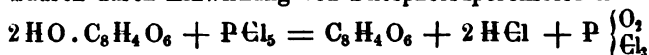
säure, der Phosphorsäure, der Salpetersäure, der Schwefelsäure u. a. bekannt.

Von den wasserfreien organischen Säuren kennen wir am längsten die Anhydride der zweibasischen Säuren, die wasserfreie Bernsteinsäure, Maleinsäure, Weinsäure, Pyroweinsäure, Citraconsäure, Milchsäure, Phtalsäure, Camphorsäure. Diese werden erhalten direct durch Erhitzen der Säurehydrate für sich, indem 2 Aeq. Wasser austreten.



$$\underbrace{2\,HO\,.\,C_8H_4O_6}_{\text{Bernsteinsäurehydrat}} = \underbrace{C_8H_4O_6}_{\text{Bernsteinsäure-Anhydrid}} + 2\,HO.$$

Zuweilen werden diese Anhydride auch gleich wie die der einbasischen Säuren durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid erhalten.



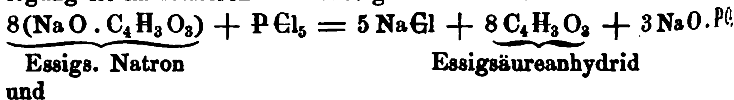
$$2\,HO\,.\,C_8H_4O_6 + PCl_5 = C_8H_4O_6 + 2\,HCl + P\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl_3\end{matrix}\right.$$

Die Anhydride der einbasischen organischen Säuren können nicht durch blosses Erhitzen der Hydrate dargestellt werden; ihre Darstellungsweise ist erst 1852 von Gerhardt [1]) aufgefunden, und sie sind hauptsächlich von ihm und unter seiner Mitwirkung von Chiozza [2]) dargestellt. Bis jetzt sind die Anhydride der Essigsäure, Buttersäure, Angelicasäure, Anisylsäure, Benzoësäure, Cuminsäure, Zimmtsäure und einige andere dargestellt. Sie werden erhalten durch Erhitzen eines trockenen Salzes der betreffenden Säure mit der Chlorverbindung des Sauerstoff haltenden Radicals derselben Säure. So entsteht z. B. die wasserfreie Essigsäure durch Einwirkung von Acetoxylchlorür auf essigsaures Natron:



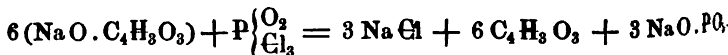
$$\underbrace{NaO\,.\,C_4H_3O_3}_{\text{Essigs. Natron}} + \underbrace{C_4H_3O_2\,.\,Cl}_{\text{Acetoxylchlorür}} = NaCl + \underbrace{2(C_4H_3O_3)}_{\text{Essigsäureanhydrid}}$$

Da die erwähnten Chlorverbindungen selbst aus dem gleichen Salz durch Einwirkung von Phosphorperchlorid, oder, nach Gerhardt, besser von Phosphoroxychlorid erhalten werden, so können die wasserfreien Säuren auch direct durch Erhitzen von Phosphorperchlorid oder Phosphoroxychlorid mit überschüssigem Salz dargestellt werden. Die Zerlegung ist im letzteren Fall in folgender Weise:



$$\underbrace{8(NaO\,.\,C_4H_3O_3)}_{\text{Essigs. Natron}} + PCl_5 = 5\,NaCl + \underbrace{8\,C_4H_3O_3}_{\text{Essigsäureanhydrid}} + 3\,NaO\,.\,PO_5$$

und



$$6\,(NaO\,.\,C_4H_3O_3) + P\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl_3\end{matrix}\right. = 3\,NaCl + 6\,C_4H_3O_3 + 3\,NaO\,.\,PO_5$$

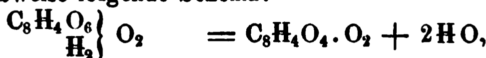
Gerhardt giebt diesen Anhydriden der einbasischen Säuren ein doppelt so hohes Atomgewicht als sie in den Hydraten und Salzen haben; so ist die wasserfreie Essigsäure, nach ihm, nicht $C_4H_3O_3$, sondern $C_8H_6O_6$ oder nach seiner Schreibweise $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$; sie unterschei-

---

[1]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. XXXVII, p. 285; Compt. rend. de l'acad. T. XXXVI, p. 505; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII, S. 57; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852 S. 441 u. folgd. — [2]) Compt. rend. de l'acad. T. XXXV, p. 568, p. 865, T. XXXVI, p. 630; Annal. de chim. et phys. [3.] T. XXXIX, p. 196; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 106; Bd. LXXXV, S. 229; Bd. LXXXVI, S. 259; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 28, S. 219; Bd. LIX, S. 63. Jahresber. von Liebig u. Kopp 1854 S. 453.

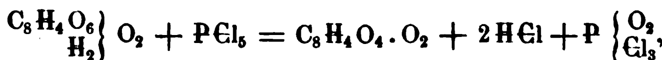
det sich daher vom Säurehydrat $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ dadurch, dass hier das Radical $C_4H_3O_2$ selbst an die Stelle desjenigen Wasserstoffs getreten ist, der in den essigsauren Salzen $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\R\end{matrix}\right\}O_2$ durch ein Metall R, in der Aethyloxydverbindung durch Aethyl $\left(\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 = C_4H_5O\,.\,C_4H_3O_3\right.$ ist essigsaures Aethyloxyd) u. s. f. ersetzt ist. Man muss daher, nach Gerhardt, die wasserfreie Essigsäure z. B. als essigsaures Acetoxyloxyd ($C_4H_3O_3\,.\,C_4H_3O_3$) bezeichnen, wenn die Aethylverbindung essigsaures Aethyloxyd ($C_4H_5O\,.\,C_4H_3O_3$) ist.

Gerhardt giebt für die Bildung der Säureanhydride nach seiner Schreibweise folgende Schema:

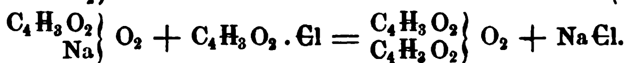


$$\left.\begin{matrix}C_8H_4O_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = C_8H_4O_4\,.\,O_2 + 2HO,$$

Bersteins.-hydrat Bernsteins.-anhydrid



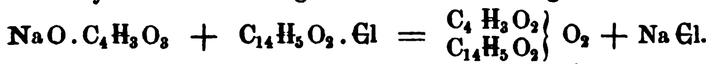
$$\left.\begin{matrix}C_8H_4O_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + PCl_5 = C_8H_4O_4\,.\,O_2 + 2HCl + P\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl_3\end{matrix}\right.,$$



$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Na\end{matrix}\right\}O_2 + C_4H_3O_2\,.\,Cl = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2 + NaCl.$$

Essigs. Natron Acetoxylchlorid Essigsäureanhydrid.

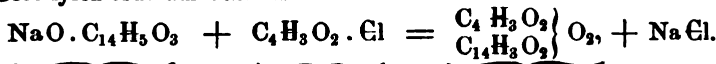
Sowie das Radical derselben Säure kann aber nun auch das Radical einer anderen einbasischen Säure an die Stelle des vertretbaren Wasserstoffs im Säurehydrat treten, wodurch dann gepaarte Säureanhydride entstehen, so bildet sich beim Erhitzen von essigsaurem Natron mit Chlorbenzoyl wasserfreie Essig-Benzoësäure nach folgender Gleichung:



$$NaO\,.\,C_4H_3O_3 + C_{14}H_5O_2\,.\,Cl = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2 + NaCl.$$

Essigs. Natron Benzoylchlorür Essig-Benzoësäure

Dieselbe Verbindung wird auch umgekehrt bei Einwirkung von Acetoxylchlorür auf benzoësaures Natron erhalten:



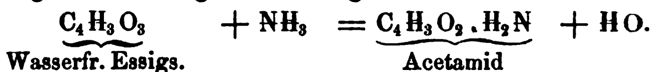
$$NaO\,.\,C_{14}H_5O_3 + C_4H_3O_2\,.\,Cl = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_{14}H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2, + NaCl.$$

Benzoës. Natron Acetoxylchlorür

Diese wasserfreien Doppelsäuren lassen sich ansehen als Verbindung der beiden einfachen Anhydride, so die Essig-Benzoësäure als $C_4H_3O_3 + C_{14}H_5O_3$; oder nach Gerhardt $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2$, d. i. als Wasser $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ in welchem die beiden Wasserstoffmolecüle durch zwei verschiedene Säureradicale ersetzt sind, während sie bei den gewöhnlichen Anhydriden der einbasischen Säuren durch 2 Atome des gleichen Radicals ersetzt sind. Von solchen Doppelsäuren sind mehrere bekannt, so die Angelica-Valeriansäure, die Benzoë-Pelargonsäure u. a. m. Sie zerfallen beim Erhitzen meistens leicht in die beiden einfachen Anhydride.

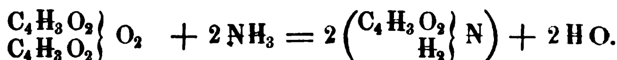
Die wasserfreien Säuren lassen sich zum Theil ohne Zersetzung verflüchtigen, sie sind meistens in Alkohol und Aether löslich; dabei bilden vorzüglich die Anhydride der einbasischen Säuren häufig

die zusammengesetzten Aetherarten. In Wasser sind die Anhydride schwerlöslich oder unlöslich, und in Berührung damit werden sie, in dem Maasse als sie sich lösen, wieder in Säurehydrate umgewandelt; durch Kochen mit Wasser wird diese Umbildung beschleunigt, die übrigens allmälig auch schon an feuchter Luft häufig vor sich geht. Die Gegenwart von Basen befördert diese Umsetzung der Anhydride. Beim Erhitzen mit Basen im trockenen Zustande geben die wasserfreien Säuren unmittelbar die gewöhnlichen Salze, aus welchen andere Säuren dann das ursprüngliche Säurehydrat wieder abscheiden. In Berührung mit Ammoniak bilden die Anhydride der einbasischen Säuren unter Abscheidung von Wasser leicht Amide, die sich auf diesem Wege einfach in grösserer Menge darstellen lassen:



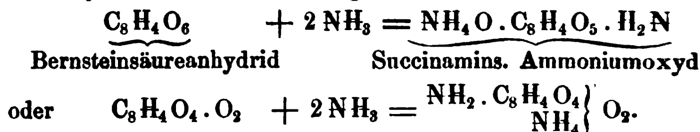
$$\underbrace{C_4H_3O_3}_{\text{Wasserfr. Essigs.}} + NH_3 = \underbrace{C_4H_3O_2 . H_2N}_{\text{Acetamid}} + HO.$$

Nach der Schreibweise von Gerhardt:



$$\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} O_2 + 2\,NH_3 = 2\left(\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N\right) + 2\,HO.$$

Bei Einwirkung von Ammoniak auf die Anhydride der zweibasischen Säuren bildet sich die betreffende Aminsäure oder das Ammoniumoxydsalz dieser Verbindung:



$$\underbrace{C_8H_4O_6}_{\text{Bernsteinsäureanhydrid}} + 2\,NH_3 = \underbrace{NH_4O . C_8H_4O_5 . H_2N}_{\text{Succinamins. Ammoniumoxyd}}$$

oder $$C_8H_4O_4 . O_2 + 2\,NH_3 = \left.\begin{matrix} NH_2 . C_8H_4O_4 \\ NH_4 \end{matrix}\right\} O_2.$$

Analog dem Ammoniak ist das Verhalten von Anilin und andern Basen gegen Anhydride.

Fe.

Anhydrit (*Anhydrite. — Chaux anhydro-sulfatée. — Anhydrous Gypsum*; — vormals auch Muriacit, Karstenit). Ein Mineral, welches, doch selten, in Krystallen auftritt, die einer rectangulären Säule entsprechen, und daher dem prismatischen oder zwei- und zweigliedrigen Systeme angehören; häufig hingegen findet es sich massig und dann von blättrigem, strahligem, körnigem oder dichtem Gefüge. Es ist härter als Kalkspath und hat ein specif. Gewicht = 2,899. Der Bruch des Anhydrits mit blättrigem Gefüge ist regelmässig nach drei zu einander senkrechten Richtungen. Vor dem Löthrohr zerknistern kleine Stückchen des Minerals anfänglich, und schmelzen später bei starkem Feuer zu weissem Email. Nach den Analysen von Klaproth [1]), Vauquelin, Stromeyer [2]) u. A. ist der Anhydrit wasserfreier schwefelsaurer Kalk = $CaO . SO_3$, daher auch sein Name von ἄνυδρος, wasserlos. Der Anhydrit findet sich stets nur in secundärem Gebirge, namentlich in Steinsalz und älterem Gypsgebirge; so zu Hall in Tyrol, Salzburg, Berchtesgaden, Lüneburg, Bex in der Schweiz, Sulz am Neckar, Osterode am Harz u. s. w. Zu Vulpino unfern Bergamo findet sich ein quarzhaltiger körniger Anhydrit, der Vulpinit (*Chaux anhydro-sulfatée quarzifère*). Im Salzthon des Steinsalzgebirges zu Wielitzka findet sich ein derber hellgrauer Anhydrit in darmförmig

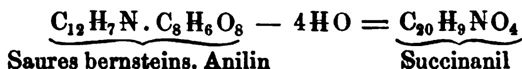
[1]) Beiträge, Bd. I, S. 307 u. Bd. IV, S. 224. — [2]) Schweigger's Journ. Bd XIV, S. 375.

gewundenen Lagen, den man Gekrösstein genannt hat. Der spathige Anhydrit von Pesey soll vorzugsweise die Eigenschaft besitzen, durch Aufnahme von Wasser aus der Luft, und ohne dabei sein Gefüge einzubüssen, sich in wasserhaltigen schwefelsauren Kalk umzuwandeln (s. Afterkrystalle). Der Anhydrit lässt sich auch künstlich erzeugen durch Schmelzen von wasserhaltigem schwefelsauren Kalk im Porcellan-Ofenfeuer [1]). *(P.) Th. S.*

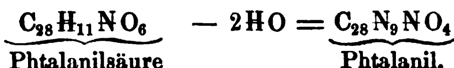
Anil, Anileira, ein weniger gebräuchliches Synonym für Indigo.

Anilamid, das Amid der Anilinsäure syn. für Nitrosalicylamid.

Anile. Anilimide. So hat man diejenigen Verbindungen genannt, welche sich den Anilinsalzen gegenüber verhalten wie die sogenannten Amide zu den Ammoniaksalzen; sie entstehen nämlich, entsprechend den Amiden, aus den sauren Anilinsalzen unter Abscheidung der Elemente von 4 Aeq. Wasser; ferner können sie aus den Anilsäuren erhalten werden durch Austreten von 2 Aeq. Wasser:



$$\underbrace{C_{12}H_7N \, . \, C_8H_6O_8}_{\text{Saures bernsteins. Anilin}} - 4HO = \underbrace{C_{20}H_9NO_4}_{\text{Succinanil}}$$



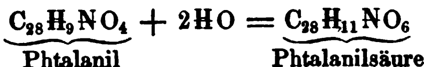
$$\underbrace{C_{28}H_{11}NO_6}_{\text{Phtalanilsäure}} - 2HO = \underbrace{C_{28}N_9NO_4}_{\text{Phtalanil.}}$$

Die Anile lassen sich als Anilin ansehen, in welchem zwei Aeq. Wasserstoff durch ein zweiatomiges elektronegatives Radical ($\bar{R}''$) ersetzt sind; es sind also tertiäre Amide (s. S. 690 u. folgd.) von der allgemeinen Formel:

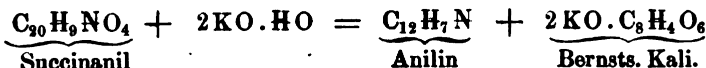


$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ \bar{R}'' \end{matrix}\right\} N \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ (C_{20}H_{14}O_4)'' \end{matrix}\right\} N}_{\text{Camphoranil.}}$$

Die Anile sieden bei hoher Temperatur, sie verflüchtigen sich meist ohne Zersetzung; in Wasser sind sie wenig, dagegen leicht in Alkohol und Aether löslich. Bei Einwirkung von wässerigem Ammoniak nehmen sie in der Wärme 2 Aeq. Wasser auf, in Anilsäuren dadurch übergehend. Durch Erhitzen mit Kalihydrat zerfallen sie unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser zum Theil in die betreffenden organischen Säuren und wasserfreies Anilin:



$$\underbrace{C_{28}H_9NO_4}_{\text{Phtalanil}} + 2HO = \underbrace{C_{28}H_{11}NO_6}_{\text{Phtalanilsäure}}$$



$$\underbrace{C_{20}H_9NO_4}_{\text{Succinanil}} + 2KO.HO = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{2KO.C_8H_4O_6}_{\text{Bernsts. Kali.}}$$

Zu den Anilen sind noch zwei bis jetzt isolirt stehende Verbindungen der Aconitsäure und der Citronsäure gezählt, welche die Elemente

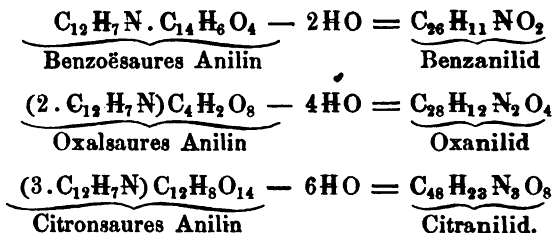
---

[1]) Pogg. Annal. Bd. XI, S. 351.

von 2 Aeq. Anilin und 1 Aeq. Aconitsäure (oder 1 Aeq. Citronsäure) minus 6 Aeq. Wasser enthalten, und als zwischen den secundären und tertiären **Diamiden** in der Mitte stehend angesehen werden müssen, indem sie auf 2 Aeq. Phenyl 1 Aeq. eines dreiatomigen elektronegativen Radicals enthalten, nach der Formel: $\left.\begin{matrix} 2\,C_{12}H_5 \\ \overline{R}''' \\ H \end{matrix}\right\} N_2$.

(Vergl. die einzelnen **Anile** unter **Anilin**.) *Fe.*

Anilide hat man die Verbindungen genannt, welche sich zu den neutralen Anilinsalzen verhalten, wie die Amide zu den neutralen Ammoniaksalzen. Sie enthalten die Elemente der neutralen Anilinsalze minus 2, 4 oder 6 Aeq. Wasser, je nachdem die Säure eine einbasische, zweibasische oder dreibasische ist:



$$\underbrace{C_{12}H_7N\,.\,C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësaures Anilin}} - 2HO = \underbrace{C_{26}H_{11}NO_2}_{\text{Benzanilid}}$$

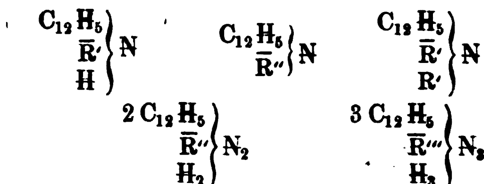
$$\underbrace{(2\,.\,C_{12}H_7N)C_4H_2O_8}_{\text{Oxalsaures Anilin}} - 4HO = \underbrace{C_{28}H_{12}N_2O_4}_{\text{Oxanilid}}$$

$$\underbrace{(3\,.\,C_{12}H_7N)\,C_{12}H_8O_{14}}_{\text{Citronsaures Anilin}} - 6HO = \underbrace{C_{48}H_{23}N_3O_8}_{\text{Citranilid.}}$$

Nach dem Ammoniaktypus gehören die Anilide verschiedenen Classen an. Es sind theils secundäre Amide, in welchen neben 1 Aeq. Phenyl ein weiteres Aeq. Wasserstoff ersetzt ist durch ein einatomiges elektronegatives Radical, oder es sind tertiäre Amide, in welchen für 2 Aeq. Wasserstoff ein zweiatomiges elektronegatives Radical oder vielleicht auch ein einatomiges elektronegatives und ein einatomiges elektropositives Radical eintreten.

Andere Anilide gehören zu den secundären Diamiden oder Triamiden, worin neben 2 Aeq. Phenyl weitere 2 Aeq. Wasserstoff durch ein zweiatomiges, oder neben 3 Aeq. Phenyl 3 Aeq. Wasserstoff durch ein dreiatomiges Radical vertreten sind.

Die rationellen Formeln der Anilide sind danach verschieden:



$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ \overline{R}' \\ H \end{matrix}\right\} N \qquad \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ \overline{R}'' \end{matrix}\right\} N \qquad \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ \overline{R}' \\ R' \end{matrix}\right\} N$$

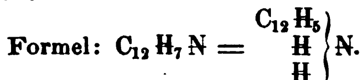
$$\left.\begin{matrix} 2\,C_{12}H_5 \\ \overline{R}'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \qquad \left.\begin{matrix} 3\,C_{12}H_5 \\ \overline{R}''' \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3$$

Die Anilide bilden sich unter Abscheidung von Wasser zum Theil durch Destillation von Anilinsalzen, oder durch Einwirkung von wasserfreien Säuren, oder von Chlorüren der Säureradicale auf trockenes Anilin. Sie sind meistens unlöslich in Wasser, lösen sich aber in Alkohol und Aether, viele lassen sich ohne Zersetzung verflüchtigen, bei Einwirkung von wässerigen Alkalien in der Wärme geben einzelne unter Aufnahme von Wasser Anilin und die betreffenden organischen Säuren (Oxanilid, Benzanilid); einige Anilide erleiden hierbei aber

eitergehende Zersetzung (Melanilid). (Die einzelnen Anilide siehe unter .nilin, Abkömmlinge.) *Fe.*

Anilidsäuren s. Anilsäuren.

Anilin[1]), Phenylamin (Hofmann); Krystallin (Unerdorben); Kyanol (Runge); Benzidam (Zinin). Organische alzbase.



$$\text{Formel: } C_{12}H_7N = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

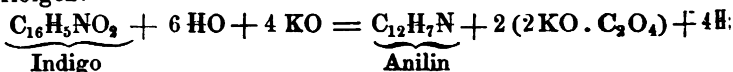
Das Anilin wurde zuerst von Unverdorben unter den Destilationsproducten des Indigos aufgefunden und unter dem Namen Kryitallin beschrieben. Später erkannte Runge das Vorhandensein einer ›ligen Base in dem Steinkohlentheeröl, welche er Kyanol nannte. Der Name Anilin wurde von Fritzsche dem basischen Oele gegeben, velches er bei der Einwirkung des Kalihydrats auf Indigo und bei der rockenen Destillation der Anthranilsäure erhielt. Eine sehr merkwürdige Bildungsweise dieses Körpers durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Nitrobenzol wurde von Zinin entdeckt, welcher die auf diesem

---

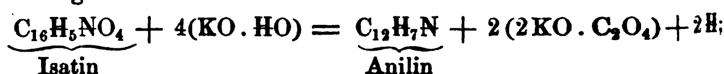
[1]) Literatur: Unverdorben, Annal. der Physik Bd. VIII, S. 397. — Runge, daselbst Bd. XXVI, S. 67 u. 513. — Fritzsche, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XXXIX, S. 76; Bullet. scient. d. St. Petersburg 1843. T. I, p. 30 u. 103. — Liebig, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XXXIX, S. 91. — Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XX, S. 457. — Zinin, Bullet. scient. de St. Petersburg. T. X, Nr. 18; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIII, S. 84. — Hofmann, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XLVII, S. 37, Bd. LII, S. 56, Bd. LIII, S. 1 u. 57, Bd. LXVII, S. 61, 129 u. 205, Bd. LXX, S. 129, Bd. LXXIX, S. 11. — Hofmann u. Muspratt, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIII, S. 221, Bd. LIV, S. 27, Bd. LXII, S. 200. — Hofmann und Buckton, Annal. d Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 163. — Gerhardt, Journ. de Pharm. [3.] T. IX, p. 405, T. X, p. 5. — Laurent, Annal. de Chim. et de Phys. [3.] T. XXII, p. 97. — Gerhardt u. Laurent, Annal. de Chim. et de Phys. [3.] T. XXIV, p. 163. — Laurent u. Chancel, Compt. rend. de trav. de Chim. 1849, S. 115. — Nicholson, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX, S. 213. — Barral, Compt. rend. T. XXIV, p. 818. — Raewski, Compt. rend. T. XXVI, Nr. 15. — Rochleder u. Werthheim, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIV, S. 254. — Werthheim, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 58. — Chancel, Compt. rend. T. XXVIII, p. 293 u. 422. — Gerland, Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXXVI, S. 151. — Arppe, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVII, S. 201, Bd. XC, S. 149. Bd. XCIII, S. 360; Bd. XCVI, S. 106; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIII, S. 86, Bd. LXVII, S. 127 u. 129. — Berzelius' Jahresbericht Bd. XXVI, S. 578. — Cahours, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXIII, p. 327. — Cahours u. Cloëz, Compt. rend. T. XXXVIII, p. 354; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 91; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 44. — Biffi, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCI, S. 104. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 33. — Béchamp, Annal. de chim. et de phys. T. XLII, p. 186; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 401; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 469. — Engelhardt, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 260. — Pebal, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 78, Bd. XCVIII, S. 67. — Fridau, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 1. — Schabus, Bestimmung der Krystallgestalten im chem. Laboratorium erzeugter Producte. Wien 1855. — Church u. Perkin, Quarterly Journal of the Chem. Soc. Vol. IX, p. 1. — Gottlieb, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 17, Bd. LXXXV, S. 265. — Natanson, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 297. — Wöhler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 127. — Schiff, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 302. — Gössmann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIX, S. 57. — Kubel, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 236. — Piria, Nuovo Cimento, Tom. II, S. 305. — Limpricht u. Uslar, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII. S. 289.

Wege entstehende Base **Benzidam** nannte. Die Identität aller dieser Substanzen wurde von **Hofmann** durch den Versuch dargethan. Anilin bildet sich ferner bei der Einwirkung des Wasserstoffs *in statu nascenti*, so wie einer Lösung von arseniger Säure in starker Natronlauge auf Nitrobenzol; und neben Azobenzol und Oxalsäure, wenn Nitrobenzol mit alkoholischer Kalilösung destillirt wird (**Muspratt** und **Hofmann**). Es entsteht auch bei der trockenen Destillation des Azoxybenzols (**Zinin**), bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Isatin (**Hofmann**), wenn Nitrotoluol über glühenden Kalk geleitet wird (**Muspratt** und **Hofmann**), bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phenol bei hoher Temperatur und unter vermehrtem Druck (**Laurent** und **Hofmann**). Die als Zersetzungsproduct des Piperins aufgefundene Base, welche **Rochleder** und **Werthheim** anfänglich für Anilin hielten, ist durch eine genauere Untersuchung des Letzteren als Picolin erkannt worden, welches mit dem Anilin gleiche Zusammensetzung hat.

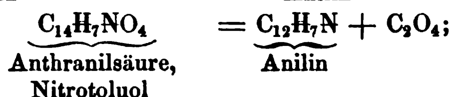
Die Mehrzahl der Bildungsweisen des Anilins lässt sich in Formeln verfolgen:



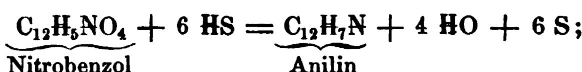
$$\underbrace{C_{16}H_5NO_2}_{\text{Indigo}} + 6\,HO + 4\,KO = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + 2\,(2\,KO \,.\, C_2O_4) + 4\,H;$$



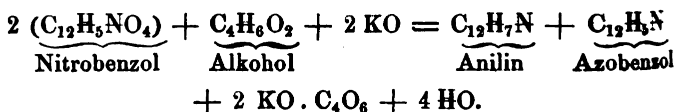
$$\underbrace{C_{16}H_5NO_4}_{\text{Isatin}} + 4\,(KO \,.\, HO) = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + 2\,(2\,KO \,.\, C_2O_4) + 2\,H;$$



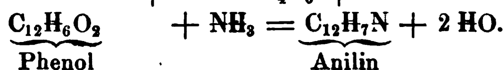
$$\underbrace{C_{14}H_7NO_4}_{\text{Anthranilsäure, Nitrotoluol}} = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + C_2O_4;$$



$$\underbrace{C_{12}H_5NO_4}_{\text{Nitrobenzol}} + 6\,HS = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + 4\,HO + 6\,S;$$



$$2\,\underbrace{(C_{12}H_5NO_4)}_{\text{Nitrobenzol}} + \underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol}} + 2\,KO = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{C_{12}H_5N}_{\text{Azobenzol}} + 2\,KO \,.\, C_4O_6 + 4\,HO.$$



$$\underbrace{C_{12}H_6O_2}_{\text{Phenol}} + NH_3 = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + 2\,HO.$$

Aus dem Steinkohlentheeröl lässt sich das Anilin mit Vortheil nur gewinnen, wenn man grosse Massen (1000 bis 2000 Pfd.) zur Disposition hat, da die meisten Sorten weniger als 1 Proc. enthalten. Das Theeröl wird in Ballons mit concentrirter Salzsäure geschüttelt, die wässerige Schicht mit dem Heber unter dem Oele weggenommen, durch grobes Papier filtrirt und in einer kupfernen Blase mit einem Ueberschuss von Kalkhydrat destillirt. Das auf diese Weise erhaltene Destillat ist ein Gemenge von Ammoniak, von Pyridin, Picolin, Anilin, Leucolin und mehrerer dem letzteren nahe stehender Basen, in welchem, je nachdem man ein flüchtigeres oder weniger flüchtiges Oel behandelt hat, die drei ersten oder die letztgenannten Basen vorherrschen. Wenn ein Steinkohlentheeröl behandelt ist, welches im Wasser untersinkt (das sogenannte schwere Oel der Fabriken), so erhält man fast nur Anilin und Leucolinbasen. Um hieraus das Anilin darzustellen, löst man das Gemenge von Neuem in Chlorwasserstoffsäure, wobei sich noch eine kleine Menge indifferenten Oeles ausscheidet, und zerlegt die concentrirte

Lösung durch Kalihydrat. Das auf die Oberfläche steigende Oel wird mit der Pipette abgenommen und von Neuem destillirt, indem man die Vorlage wechselt, sobald das Destillat mit unterchlorigsaurem Kalk keine blaue Färbung mehr hervorbringt. Das in der ersten Vorlage gesammelte Oel besteht grösstentheils aus Anilin; es enthält aber auch Ammoniak, Pyridin, Picolin und Leucolinbasen. Um das Anilin vollkommen rein zu erhalten, löst man das Gemenge in einer heissen alkoholischen Lösung von Oxalsäure. Beim Erkalten scheiden sich Nadeln von oxalsaurem Anilin aus, während Picolin- und Leucolinsalz in Auflösung bleiben. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus concentrirtem Alkohol (Abscheidung der letzten Spuren von Ammoniak) ist das oxalsaure Anilin vollkommen rein. Man hat das Salz jetzt nur noch durch ein Alkali zu zersetzen, die abgeschiedene Base durch geschmolzenes Kalihydrat zu entwässern und einer letzten Destillation zu unterwerfen.

Aus Indigo erhält man das Anilin, indem man die fein pulverisirte Substanz so lange in eine siedende concentrirte Kalilösung einträgt, als sie sich darin mit gelber Farbe löst. Die Lösung wird eingedampft und über freiem Feuer destillirt. Die Operation wird mit Vortheil in einer eisernen Retorte vorgenommen[1]). Die Ausbeute verringert sich, wenn man mehr als 1 bis 2 Pfund Indigo auf einmal verarbeitet. Ein Pfund guten käuflichen Indigos erfordert wenigstens 3 Pfund rohen Kalihydrats. Das Gelingen der Darstellung hängt vorzugsweise von der Länge der Zeit ab, welche der Indigo mit der concentrirten Kalilauge im Sieden erhalten wird. Wenn man mit 2 Pfund Indigo arbeitet, so lasse man die Mischung 2 bis 3 Tage lang kochen, unter steter Erneuerung des verdampften Wassers. Nach Verlauf dieser Zeit löst sich die Masse mit rein gelber Farbe in Wasser auf; man dampft nunmehr ein, bis dieselbe ruhig fliesst und destillirt nach Aufsetzen des Helmes aus einer Sandcapelle, die allmälig zum Glühen erhitzt werden kann. Aus dem unmittelbaren Destillate, welches viel Ammoniak und je nach der Reinheit des Indigo mehr oder weniger nicht basisches Oel enthält, wird das Anilin durch Umwandlung in oxalsaures Salz u. s. w. (s. oben) im Zustande der Reinheit gewonnen. In den besten Operationen liefert ein Pfund käuflichen Indigos nicht mehr als 3 bis $3^1/_2$ Unzen reines Anilin.

Zur Darstellung des Anilins aus Nitrobenzol wird eine Auflösung desselben in Alkohol mit Ammoniak und alsdann mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach 24 Stunden ist der Schwefelwasserstoff zersetzt, indem sich Schwefel ausgeschieden hat. Man wiederholt die Operation, so lange sich noch Schwefel absetzt. Der Process wird ausserordentlich beschleunigt, wenn man die Flüssigkeit nach dem Sättigen in einer Retorte zum Sieden erhitzt. Auf die eine wie auf die andere Art ist es schwer, alles Nitrobenzol in Anilin umzuwandeln. Sobald der Schwefelwasserstoff nicht mehr zerlegt wird, versetzt man die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure, destillirt den Alkohol ab und scheidet

---

[1]) In England kommen im Handel gusseiserne Papin'sche Töpfe von jeder Grösse vor, mit dampfdicht aufgeschliffenem Deckel, welcher durch Keile festgepresst wird. Wenn man das Sicherheitsventil aus dem Deckel ausbricht und in die Oeffnung eine gebogene eiserne Gasröhre einschraubt, so hat man den besten und wohlfeilsten Apparat für die Darstellung des Anilins, so wie für zahlreiche ähnliche Operationen.

aus dem rückständigen salzsauren Salze die Base durch Kalihydrat. Trennung von Ammoniak wird durch Umwandlung in oxalsaures Salz und Destillation bewirkt.

Eine kürzlich von Béchamp vorgeschlagene Methode ist vielleicht allen anderen vorzuziehen. Dieselbe besteht darin, dass man 1 Thl. Nitrobenzol mit 1,2 Thln. Eisenfeile und einem dem Nitrobenzol gleichen Volumen schwacher Essigsäure in eine geräumige Retorte bringt und ohne Anwendung äusserer Wärme auf einander wirken lässt. Die Einwirkung beginnt schon nach einigen Minuten unter Aufbrausen und Wärmeentwickelung, welche so bedeutend werden kann, dass ein Theil des flüchtigen Inhalts überdestillirt, und um dieses zu vermeiden, Abkühlung von Aussen nöthig wird. Nach beendigter Einwirkung giesst man das etwa bereits überdestillirte Product in die Retorte zurück und destillirt bis zur Trockne. Die Vorlage enthält ein Gemenge von Wasser und Anilin, welches nach den oben angeführten Methoden weiter gereinigt werden kann. Der Rückstand in der Retorte hält noch etwas Anilin an Essigsäure gebunden, welches durch Ausziehen mit Wasser und Destilliren der wässerigen Flüssigkeit mit Kalk leicht erhalten werden kann. Die Darstellung nach dieser Methode scheint am besten zu gelingen, wenn man mit nicht allzugrossen Quantitäten arbeitet. Es scheint ferner von Wichtigkeit zu sein, nicht mehr als die angegebene Quantität Eisen zu gebrauchen; denn wendet man nach Hofmann und Noble etwa die doppelte Menge Eisen an, so erhält man eine beträchtliche Menge Azobenzol, welches besonders gegen das Ende der Destillation das Verdichtungsrohr als eine schön gelblich rothe Krystallmasse anfüllt.

Nach neuen Beobachtungen von Wöhler[1]) lässt sich die Umwandlung des Nitrobenzols in Anilin auch durch Behandlung mit einer Lösung von arseniger Säure in starker Natronlauge bewerkstelligen.

Das Anilin ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von ölartiger Beschaffenheit, schwachem, nicht unangenehmem, weinartigem Geruch und aromatisch brennendem Geschmack. Bei — 20° C. verliert sie nichts von ihrer Leichtflüssigkeit; erst in einer Kältemischung von Aether und fester Kohlensäure wird sie fest. Sie verdampft bei allen Temperaturen und siedet bei 182° C. (Hofmann). Ihr Dampf brennt mit leuchtender, russender Flamme.

Das specif. Gewicht des Anilins ist 1,020 bei 16° C. (Hofmann), 1,028 (Fritzsche). Die Dampfdichte ist 3,210 (Barral), wonach 1 Aeq. 4 Vol. entspricht; sein Brechungsexponent = 1,577 (Hofmann); es ist Nichtleiter der Elektricität.

Das Anilin löst sich in jedem Verhältniss in Aether, Alkohol, Methyloxydhydrat, Aceton, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen. Von Wasser wird es in geringer Menge aufgenommen, sowie es seinerseits wieder etwas Wasser auflöst. Die wässerige Lösung hat eine ausserordentlich schwach alkalische Reaction, welche nur durch die empfindlichsten Papiere erkannt werden kann. Das Anilin löst Schwefel reichlich, auch Phosphor, Camphor und Colophon. Arsen wird nicht aufgelöst, eben so wenig Copal oder Kautschuk. Es coagulirt Eiweiss.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 127.

Das Anilin scheint nicht absolut giftig, aber von schädlicher Wirkung auf den thierischen Organismus zu sein. Ein halbes Gramm mit der dreifachen Menge Wasser einem Kaninchen in den Mund gespritzt, erregte heftige klonische Krämpfe, von denen sich das Thier nach Verlauf von 24 Stunden noch nicht wieder erholt hatte. Im Harn eines Hundes, welcher Anilin erhalten hatte, liess es sich nicht nachweisen. In das Auge gestrichen, bewirkt das Anilin keine Erweiterung der Pupille, wie dies bei mehreren anderen Basen beobachtet worden ist.

Das Anilin zeigt mehrere charakteristische Reactionen. Die kleinste Spur dieses Körpers ertheilt einer Auflösung von unterchlorigsaurem Kalk (überhaupt unterchlorigsauren Salzen) eine tief purpurviolette Färbung, welche allmälig in schmutziges Roth übergeht (Runge). Dieselben Erscheinungen, nur noch vorübergehender, zeigen die Anilinsalze. Durch Alkalien wird diese violette Farbe nicht verändert, auf Zusatz von Säuren geht sie alsbald in Roth über.

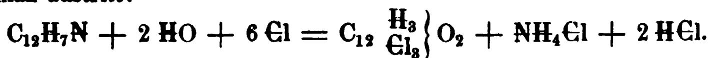
Eine wässerige Lösung von Chromsäure bringt sowohl in Anilin selbst, als in den Lösungen seiner Salze einen Niederschlag hervor, der je nach der Concentration der Flüssigkeit eine grüne, blaue oder schwarze Farbe hat (Fritzsche). Ebenso zeigt Anilin oder ein Anilinsalz, selbst in kleiner Menge, auf einer Porcellanfläche mit einigen Tropfen Schwefelsäure und einem Tropfen einer Lösung von chromsaurem Kali versetzt, nach einigen Minuten eine rein blaue Färbung, die vergänglich und weit verschieden ist von der, welche Strychnin unter denselben Umständen giebt (Beissenhirtz). Der durch die Einwirkung der Chromsäure auf das Anilin gebildete, noch nicht genauer charakterisirte Körper besitzt die Eigenschaften eines werthvollen violetten Farbstoffs, welcher besonders in der Seidenfärberei vielfache Anwendung verspricht. Die Erzeugung dieses Farbstoffes ist neuerdings von W. H. Perkin in England patentirt worden.

Die Auflösungen der Anilinsalze ertheilen Fichtenholz und Hollundermark eine intensiv gelbe Färbung (Runge), eine Eigenschaft, welche indessen auch verschiedene andere Basen, Coniin, Sinnamin, Leucolin und Naphtalidin, obwohl schwächer, besitzen.

Die wässerige Lösung des Anilins scheidet aus den Salzen des Eisenoxyduls, des Eisenoxyds, des Zinkoxyds und der Thonerde die Basen aus. Mit Platinchlorid und Palladiumchlorid entstehen gelbe Doppelverbindungen, mit Goldchlorid eine rothbraune; Quecksilberchlorid, Antimonchlorid und Zinnchlorid fällen weisse Doppelsalze.

Eine Galläpfelinfusion schlägt braungelbe Flocken nieder, welche sich in Alkohol und heissem Wasser lösen.

Verwandlungen des Anilins. Durch Einwirkung von Chlor wird das Anilin augenblicklich unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure zerlegt; es bildet sich hierbei eine schwarze theerartige Masse, welche bei der Destillation mit Wasser eine geringe Ausbeute an Trichloranilin und Chlorophenissäure (Chlorindoptensäure, s. d. 1. Aufl. Bd. II. S. 214) liefert. Das Trichloranilin entsteht durch einfache Substitution, die Chlorophenissäure unter Mitwirkung von 2 Aeq. Wasser, während Ammoniak austritt:



$$C_{12}H_7N + 2\,HO + 6\,Cl = C_{12}\left.\begin{matrix}H_3\\Cl_3\end{matrix}\right\}O_2 + NH_4Cl + 2\,HCl.$$

Brom veranlasst die Bildung eines einfachen Substitutionsproductes, des Tribromanilins (Bromaniloids). Eine Mischung von Anilin und Jod er-

starrt nach einiger Zeit zu einer Krystallmasse, welche vorzugsweise aus jodwasserstoffsaurem Anilin besteht. Bei einem Ueberschusse von Jod bildet sich neben einem braunen jodhaltigen Zersetzungsproducte jodwasserstoffsaures Jodanilin.

Unter dem Einflusse des Cyans verwandelt sich das Anilin in eine neue Base, das Cyananilin, welche als eine Verbindung von 1 Aeq. Anilin und 1 Aeq. Cyan betrachtet werden kann.

Die Einwirkung des Chlors, des Broms, des Jods und des Cyans auf Anilin bietet ein bemerkenswerthes Beispiel für die abnehmenden Verwandtschaften dieser Elemente zu dem Wasserstoff. Unter dem Einflusse des Chlors wird die moleculare Anordnung des Anilins in so heftiger Weise erschüttert, dass nur eine kleine Menge neutrales Trichloranilin gebildet wird, während sich der grössere Theil in Chlorophenissäure verwandelt, eine Säure, welche dem Anilintypus nur noch indirect angehört. Auch das Brom wirkt noch mit grosser Energie auf das Anilin, allein die Einwirkung gestaltet sich als ein einfacher Substitutionsprocess, obwohl nicht weniger als 3 Aequivalente Wasserstoff vertreten werden, indem das Anilin seiner ganzen Masse nach in neutrales Tribromanilin verwandelt wird. Mit Jod entsteht gleichfalls ein Substitutionsproduct, allein wir finden nur ein Wasserstoffäquivalent vertreten und in dem Jodanilin sind die basischen Eigenschaften des ursprünglichen Anilinatomes erhalten. Das Cyan endlich ist nicht mehr fähig, sich den Wasserstoff zu substituiren. Es erfolgt eine directe Verbindung desselben mit dem Anilin, dessen basischer Charakter in dem Cyananilin nur wenig vermindert erscheint.

Behandelt man Anilin mit einer Mischung von Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali, so erfolgt eine sehr lebhafte Reaction und es bildet sich eine rothe harzige Materie, welche neben dem Harze vorzugsweise Chlorophenissäure und Chloranil enthält. Zur Trennung kocht man mit Alkohol aus, welcher das Chloranil ungelöst lässt; wird die Lösung der Destillation unterworfen, so liefert sie, nachdem der Alkohol übergegangen ist, ein Destillat von Chlorophenissäure, während harzartige Bestandtheile zurückbleiben.

Die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Anilin veranlasst die Bildung von Sulfanilsäure (s. d. S. 1113). Behandlung mit rauchender Schwefelsäure erzeugt die Bisulfanilsäure (s. d. S. 1114). Rauchende Salpetersäure greift das Anilin lebhaft an. Beim Vermischen in der Kälte entsteht eine tiefblaue Flüssigkeit, welche aber beim gelindesten Erwärmen in Gelb übergeht, indem eine heftige von ausserordentlicher Wärmeentwickelung begleitete Reaction eintritt. Das Endproduct der Einwirkung ist Pikrinsäure. Nitranilin ist noch nicht durch directe Einwirkung von Salpetersäure auf Anilin dargestellt worden.

Salpetrige Säure wirkt ebenfalls energisch auf das Anilin und zersetzt es unter Stickstoffentwickelung in Phenol (Carbolsäure) und Wasser:



$$C_{12}H_7N + NO_3 = C_{12}H_6O_2 + HO + 2N.$$

Am besten gelingt diese Zersetzung, wenn man salzsaures Anilin mit salpetrigsaurem Silberoxyd oder auch salpetrigsaurem Kali (erhalten durch starkes Schmelzen von Salpeter) behandelt. Es entwickelt sich Stickstoff in reichlicher Menge, während sich Phenol als ölartiger Körper ausscheidet (Hunt, Hofmann).

Leitet man Stickoxydgas durch ein Gemisch von Anilin mit Salpetersäure, so erhält man eine braune harzartige Masse, welche kein oder nur Spuren von Phenol enthält, wohl aber einen schön krystallirenden Körper, das Nitrophenol (Nitrocarbolsäure, Hofmann).

Unter dem Einflusse des Phosgengases verwandelt sich das Anilin in ein Gemenge von chlorwasserstoffsaurem Salz und Carbanilid (s. S. 1084). — Mit Cyansäurehydrat behandelt, entsteht je nach den Umständen Carbanilid-Carbamid oder reines Carbanilid neben Cyanursäure (S. 1085 u. 1086). Schwefelkohlenstoff erzeugt unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff Sulfocarbanilid (s. d. S. 1093). Dasselbe Sulfocarbanilid erzeugt sich, wenn man Anilin, Schwefelsäure und Schwefelcyankalium der Destillation unterwirft. — Chlorbenzoyl verwandelt das Anilin in ein Gemenge von chlorwasserstoffsaurem Anilin und Benzanilid. In derselben Weise entstehen durch Behandlung mit Chlorcumyl, Chlorcinnamyl und Chloranisyl Cumanilid, Cinnanilid und Anisanilid. Fluorsiliciumgas verwandelt das Anilin in ein Gemenge von fluorwasserstoffsaurem Salz und Fluorsilicanilid. Senföl und Anilin bilden eine prachtvolle Krystallmasse von Sulfallylcarbanilid, deren Zusammensetzung dem Thiosinnamin entspricht. Mit Bittermandelöl erstarrt das Anilin allmälig zu Krystallen von Stilbylanilin. — Durch die Einwirkung von festem Chlorcyan bildet sich Chlorcyananilid. — Gasförmiges Chlorcyan veranlasst, je nachdem es trocken oder in Gegenwart von Wasser mit Anilin zusammentrifft, die Erzeugung von Melanilin oder von Carbanilid-Carbamid neben Melanilin. Bei Anwendung einer wasserfreien ätherischen Lösung von Anilin erhält man das Cyananilid (s. S. 1043 u. 1067).

Die Bromüre und Jodüre der Alkoholradicale zeigen ein bemerkenswerthes Verhalten zu dem Anilin. Durch die Einwirkung dieser Verbindungen verliert das Anilin, unter bei den Abkömmlingen des Anilins näher anzugebenden Bedingungen, 1 oder 2 Aeq. Wasserstoff, welche durch eine entsprechende Anzahl Aequivalente des Alkoholradicals vertreten werden. Es entsteht eine Reihe von Körpern, in denen der ursprüngliche Charakter des Anilins erhalten ist. Je nachdem man Methyl-, Aethyl oder Amylverbindungen einwirken lässt, entstehen Methylanilin und Bimethylanilin, Aethylanilin und Biäthylanilin und endlich Amylanilin und Biamylanilin. Auch Basen mit zwei verschiedenen Alkoholradicalen sind bereits dargestellt worden, z. B. Methyläthylanilin und Aethylamylanilin (s. d. S. 1074 u. 1075).

Das Anilin, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff durch Alkoholradicale vertreten sind, hat die Fähigkeit, sich mit noch einem weiteren Aequivalent Alkoholjodür zu vereinigen. Die so entstehenden Verbindungen gehören einer eigenthümlichen Klasse von Körpern an, welche man Ammoniumbasen genannt hat. Das Biäthylanilin z. B. liefert auf diese Weise das Jodür des Triäthylphenylammoniums.

Ueber die chemische Constitution des Anilins waren die Ansichten lange getheilt. Während einige Chemiker (Berzelius) geneigt waren, fertig gebildetes Ammoniak in dieser Base anzunehmen, ward sie von anderen (Liebig) als eine eigenthümliche Amidverbindung angesehen. Nach den Untersuchungen der letzten Jahre hat sich indessen die Wagschale zu Gunsten der letzteren Anschauungsweise gesenkt. Diese Untersuchungen haben uns mit einer Reihe von Thatsachen be-

kannt gemacht, welche sich nur, wenn man das Anilin als Amidbase (s. d. S. 689) betrachtet, befriedigend erklären lassen.

Die Bildung der Anilide, der Anilsäuren und Anile (Anilimide) hatte, wie es schien, der Berzelius'schen Ansicht neue Stützen geliefert, indem sie weitere Belege für die vielfach hervorgehobene Analogie des Ammoniaks und Anilins darbot. Bei genauerer Betrachtung indessen steht die Erzeugung dieser verschiedenen Verbindungen mit beiden Anilinformeln, $(C_{12}H_4)NH_3$ und $C_{12}H_5,NH_2$, gleich gut in Einklange.

Allein die erste Formel giebt uns nicht den geringsten Aufschluss, weshalb sich aus dem Anilin keine den Nitrilen entsprechende Verbindung hat darstellen lassen, während die letztere Formel die Möglichkeit der Existenz von Anilonitrilen gänzlich ausschliesst. Man begreift nicht, weshalb oxalsaures oder benzoësaures Anilin, vorausgesetzt, dass Ammoniak in demselben praeexistirt, nicht eben so gut 4 Aeq. Wasser verlieren können, wie wir sie aus dem oxalsauren und benzoësauren Ammoniak, beim Uebergang in Cyan (Oxalonitril) und Benzonitril, austreten sehen. Betrachtet man aber das Anilin als eine Amidverbindung, so erhellt auf den ersten Blick, dass man aus seinen Salzen keine 4 Aeq. Wasser eliminiren kann, ohne den Wasserstoff des Radicals anzugreifen, mithin die Existenz des complexen Atomes aufzuheben. Oxalsaures und benzoësaures Anilin werden in der That unter dem Einflusse der wasserfreien Phosphorsäure völlig zerstört.

Ein weiterer Grund für die Annahme, dass das Anilin eine Amidverbindung oder, besser ausgedrückt, ein Ammoniak ist, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. eines organischen Radicals (Phenyl, $C_{12}H_5$) vertreten ist, ergiebt sich aus dem Verhalten dieses Körpers zu den Bromüren und Jodüren der Alkoholradicale. Während das Ammoniak unter dem Einflusse dieser Verbindungen 1, 2 oder 3 Aeq. seines Wasserstoffs ausscheiden und durch eine entsprechende Anzahl von Radicaläquivalenten vertreten lässt, indem drei neue flüchtige Basen entstehen, hat der Versuch gezeigt, dass man aus dem Anilin unter denselben Verhältnissen nur 1 oder 2 Aeq. Wasserstoff eliminiren kann, während sich nur zwei Reihen von flüchtigen Basen bilden (s. Abkömmlinge des Anilins). Dieses Verhalten scheint die Annahme von einer Praeexistenz des Ammoniaks in dem Anilin gleichfalls vollkommen auszuschliessen (Vergl. Art. Basen, organische).

Anilinsalze.

Das Anilin verhält sich wie das wasserfreie Ammoniak, es verbindet sich mit den sogenannten Wasserstoffsäuren direct ohne Abscheidung von Wasser, mit den Sauerstoffsäuren nur bei Gegenwart von Wasser. Die Salze sind ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit welcher sie krystallisiren, daher die Base den Namen Krystallin erhielt; beim Zusammenbringen der Base mit den meisten Säuren entsteht sofort ein Krystallbrei, welcher nur in siedendem Wasser oder Alkohol aufgelöst zu werden braucht. Beim Erkalten erhält man in der Regel wohlausgebildete Krystalle, welche, frisch bereitet, fast alle weiss sind, an der Luft aber, besonders im feuchten Zustande, schnell eine rosenrothe Farbe annehmen. Die Verbindungen des Anilins mit Säuren tragen den Charakter wahrer Salze. Sie sind der doppelten Zersetzung fähig; ihre Bildung ist von Wärmeentwickelung begleitet.

Bernsteinsaures Anilin. Ein Gemenge von Wasser, Bern-

teinsäure und Anilin giebt leicht bernsteinsaures Anilin, das in blassothen, dünnen, schiefen, rectangulären Säulen krystallisirt.

Bromwasserstoffsaures Anilin, $C_{12}H_7N.HBr$, krystallisirt n wohl ausgebildeten Formen, welche indessen noch nicht genauer betimmt sind. Die Krystalle haben in der Regel einen Stich ins Violette; ie sind etwas weniger löslich als das chlorwasserstoffsaure Salz.

Buttersaures Anilin. Oelartig, leicht zu destilliren, wenig in Vasser löslich.

Chlorwasserstoffsaures Anilin: $C_{12}H_7N.HCl$. Feine Naeln von stechendem Geschmack, welche man durch Auflösen von Anilin n concentrirter Chlorwasserstoffsäure und einmaliges oder zweimaliges Jmkrystallisiren im Zustande der Reinheit erhält. Sie sind leicht lösich in Wasser und Alkohol und lassen sich unverändert sublimiren. Das chlorwasserstoffsaure Anilin bildet mit Platinchlorid ein dem Amnoniumplatinchlorid correspondirendes Doppelsalz.

Chlorwasserstoff-Anilin-Goldchlorid. Gelber, sich schnell bräunender Niederschlag, welcher beim Vermischen von chlorwasserstoffsaurem Anilin mit Goldchlorid entsteht.

Chlorwasserstoff-Anilin-Platinchlorid: $C_{12}H_7N.HCl + PtCl_2$. Eine Mischung der Lösungen von chlorwasserstoffsaurem Anilin und Platinchlorid gesteht nach wenigen Augenblicken zu einem Krystallbrei von orangegelber Farbe. Waren die Lösungen verdünnt oder erwärmt, so erhält man das Platinsalz in schönen gelben Nadeln. Es ist ziemlich löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in absolutem Aether. Die Unlöslichkeit des Anilinplatinchlorids in Aether ermöglicht die Bestimmung des Stickstoffs in Anilinverbindungen durch Verbrennung mit Natronkalk. Es entwickelt sich hierbei ein Gemenge von Ammoniak und Anilin, welches bei der Behandlung mit Platinchlorid ein entsprechendes Gemenge des Platinsalzes liefert. Es wird mit Aether — dem zur Erhöhung der Lösungsfähigkeit für das überschüssige Platinchlorid ein paar Tropfen absoluten Alkohols zugesetzt sind — gewaschen und darauf geglüht. Aus dem rückständigen Platin lässt sich dann leicht der Stickstoffgehalt berechnen, da in dem Anilin- und dem Ammoniaksalze Stickstoff- und Platin-Aequivalente in demselben Verhältnisse vorhanden sind.

Citronensaures Anilin, saures, $(C_{12}H_7N.HO).2HO.C_{12}H_5O_{11}$, erhält man beim Eintrocknen einer weingeistigen Lösung von Citronensäure und der geeigneten Menge, wenig Wasser enthaltenden Anilins im leeren Raum über Schwefelsäure. Man erhält so eine dickflüssige, braunrothe Masse, in welcher sich erst nach längerer Zeit krystallinische Ausscheidungen bilden. Werden diese unter Zusatz von wenig Alkohol zerdrückt, zwischen Leinwand ausgepresst und die Masse aus starkem Weingeist über Schwefelsäure umkrystallisirt, so erhält man zu Drusen vereinigte Nadeln von saurem citronensauren Anilin. Dieses Salz ist leicht in Alkohol, noch leichter in Wasser löslich, schmilzt schon etwas unter 100° C. und zersetzt sich auf 140° bis 150° C. erhitzt in Wasser und Citranilsäure: $(C_{12}H_7N.HO).2HO.C_{12}H_5O_{11} - 4HO = C_{24}H_{11}NO_{10}$.

Essigsaures Anilin. Ein nicht krystallisirbares Salz, lässt sich mit Wasser überdestilliren.

Jodwasserstoffsaures Anilin: $C_{12}H_7N.HI$. Lange Nadeln, ausserordentlich löslich in Wasser und Alkohol, etwas weniger in Aether. Das Salz bildet sich beim Auflösen von Anilin in Jodwasserstoffsäure;

es entsteht aber auch bei der directen Einwirkung von Jod auf Anilin neben einem braunen Zersetzungsproducte (s. Jodanilin).

Mellithsaures Anilin. Wässeriges Anilin giebt mit Mellithsäurelösung eine trübe Flüssigkeit, aus welcher sich der Benzoësäure ähnliche Blättchen absetzen; eben solche bilden sich beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung von reinem Anilin in concentrirter wässeriger Mellithsäure. Dieses Salz ist in Wasser löslich, ebenso in Alkohol (aus welcher letzteren Lösung es nicht wieder krystallisirt), verliert bei 100° C. nichts an Gewicht, wird aber schon bei 105° C. unter Anilinverlust gelblich.

Metaphosphorsaures Anilin: $C_{12}H_7N, HO . {}_aPO_5$. Eine alkoholische oder ätherische Anilinlösung wird mit Metaphosphorsäure versetzt, worauf sich das metaphosphorsaure Salz als eine weisse Gallert niederschlägt, die mit Aether bis zur Entfernung des Ueberschusses von Anilin gewaschen wird. Weisse amorphe Masse, welche sich in Wasser vollständig löst, in Alkohol und Aether aber vollkommen unlöslich ist. Der Luft ausgesetzt, wird das Salz klebrig (Nicholson).

Oxalsaures Anilin: $2(C_{12}H_7N, HO) . C_4O_6$. Der beim Vermischen von Anilin mit Oxalsäure entstehende Krystallbrei wird aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Beim Erkalten scheiden sich glänzende, sternförmig vereinigte triklinometrische Prismen ab, welche in Aether unlöslich, in absolutem Alkohol schwierig löslich sind. Das Salz kann nicht bei 100° C. getrocknet werden. Beim Erhitzen verwandelt es sich unter Abscheidung von Anilin und Wasser, und unter Entwickelung von Kohlenoxyd und Kohlensäure in ein Gemenge von Oxanilid und Formanilid (S. 1069).

Oxanilsaures Anilin, saures, s. Oxanilsäure (S. 1106).

Phosphorsaures Anilin, neutrales: $2(C_{12}H_7N, HO), HO . {}_cPO_5$. Wenn man einen Ueberschuss von Anilin zu gewöhnlicher Phosphorsäure setzt, so entsteht ein Krystallbrei, der nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist perlmutterglänzende Blättchen liefert. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Aether; weniger in Alkohol. Schon bei 100° C. verliert es Anilin. — Phosphorsaures Anilin, saures. $(C_{12}H_7N, HO), 2HO . {}_cPO_5$, bildet sich durch Hinzufügung von gewöhnlicher Phosphorsäure zu einer Auflösung des vorigen, bis dieselbe von Chlorbarium nicht mehr gefällt wird. Nach Verlauf von einigen Stunden krystallisirt das Salz in schönen, seidenglänzenden Nadeln, welche in Alkohol und Aether ohne Zersetung löslich sind. Auch in Wasser lösen sie sich auf, aber unter Rückbildung des gewöhnlichen phosphorsauren Salzes.

Die Darstellung eines basisch phosphorsauren Salzes mit 3 Aeq. Anilin gelang nicht, ebensowenig wie die Erzeugung von Salzen, in welche neben Anilin fixe Basen eingetreten wären (Nicholson).

Pikrinsaures Anilin. Der gelbe Niederschlag, der mit Anilin in einer weingeistigen Lösung von Pikrinsäure erzeugt wird, löst sich in kochendem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten.

Pyrophosphorsaures Anilin, saures: $(C_{12}H_7N, HO), HO . {}_bPO_5$. Starke Pyrophosphorsäure wird mit Anilin versetzt, wodurch ein Krystallbrei gefällt wird, welcher neben obigem Salze eine veränderliche Quantität des neutralen Salzes mit 2 Aeq. Anilin enthält. Man erhitzt ihn, bis sich die Krystalle wieder aufgelöst haben, und dampft nach Zusatz eines Ueberschusses von Pyrophosphorsäure im Wasserbade ab. Weisse

Nadeln, dem schwefelsauren Chinin sehr ähnlich, welche sich in Wasser ösen, aber in Alkohol und Aether unlöslich sind (Nicholson).

Pyroweinsaures Anilin. Anilin und Pyroweinsäure bilden kein krystallisirbares Salz, die Lösung trocknet zu einem braunen Syrup ein.

Rhodanwasserstoffsaures Anilin. Es wird erhalten durch Sättigen von freier Rhodanwasserstoffsäure mit Anilin. Beim Verdampfen der Lösung scheidet sich die Verbindung in rothen Oeltropfen ab, welche nur allmälig erstarren. Bei der trockenen Destillation dieses Salzes entwickeln sich Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Ammoniak und Sulfocarbanilid (s. S. 1093), während ein mellanartiger Körper zurückbleibt.

Salpetersaures Anilin. Es schiesst aus einer Mischung von verdünnter Salpetersäure und Anilin nach einiger Zeit in concentrisch vereinigten Nadeln an, welche sich durch Pressen zwischen Fliesspapier rein und trocken erhalten lassen. Vorsichtig erhitzt, lassen sich die Krystalle schmelzen und sublimiren. Hierbei wird indessen stets eine kleine Menge unter Entwickelung von salpetriger Säure zersetzt.

Schwefelsaures Anilin: $2(C_{12}H_7N, HO) . S_2O_6$. Eine Mischung von Anilin und Schwefelsäure erstarrt sogleich zu einem Krystallbrei, welcher abgepresst und durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Das Salz ist in Wasser leicht löslich, weniger in verdünntem Alkohol, schwierig in absolutem Weingeist, unlöslich in Aether. Die siedend gesättigte alkoholische Lösung erstarrt beim Erkalten. Es lässt sich unverändert auf 100° C. erwärmen. Vorsichtig einer höheren Temperatur ausgesetzt, verwandelt es sich unter Entwickelung von Wasser und Anilin in Sulfanilsäure (s. u.). Weiter erhitzt, zerlegt sich das schwefelsaure Anilin vollständig, indem schweflige Säure und schwefligsaures Anilin entweichen und Kohle zurückbleibt.

Schwefligsaures Anilin. Wenn man die wasserfreie Base mit gasförmiger Säure behandelt, erhält man dieses Salz als eine strahlenförmige Krystallmasse.

Sulfanilsaures Anilin. Aus einer Auflösung von Sulfanilsäure (S. 1113) in anilinhaltigem Wasser schiesst zuerst unveränderte Sulfanilsäure an; später setzt sich das sulfanilsaure Anilin ab.

Sulfophenylsaures Anilin krystallisirt in röthlichen, seidenglänzenden, bei 201° C. schmelzenden Nadeln, die farblos sublimiren und in Wasser und Alkohol leicht, in Aether kaum löslich sind.

Weinsaures Anilin. Weinsäure giebt mit Anilin ein Salz, das aus siedendem Wasser in Nadeln krystallisirt.

Analog dem Ammoniak vereinigt sich das Anilin auch direct mit Metallsalzen zu folgenden eigenthümlichen Doppelverbindungen.

Palladiumchlorür-Anilin. Aus einer Lösung von Palladiumchlorür fällt in Wasser vertheiltes Anilin einen blassgelben, krystallinischen, nach dem Abfiltriren luftbeständigen Niederschlag, der in überschüssigem Anilin unlöslich ist.

Platinchlorür-Anilin. — Das Verhalten des Anilins gegen Platinchlorür ist von Raewsky studirt worden. Allein die bis jetzt erfolgten Mittheilungen der Resultate sind sehr unvollständig. Sie lassen sich in Folgendem zusammenfassen. Das Anilin bildet mit Platinchlorür Verbindungen, welche den von Magnus und Reiset mittelst Ammoniak erhaltenen entsprechen. Eins dieser Salze von violetter Farbe correspondirt dem Magnus'schen Salze. Es hat die Zusammen-

setzung $C_{12}H_7N, PtCl$. Auch existiren verschiedene andere Verbindungen, welche mit demselben isomer sind.

Der violette Körper, in Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure, bildet ein granatrothes Salz von der Formel $C_{12}H_7N, PtCl . HCl$. Es scheinen verschiedene damit isomere Körper zu existiren.

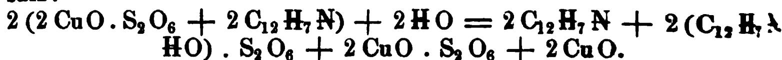
Ein rosenrothes Salz endlich entspricht dem Chlorür der ersten Reiset'schen Base; es hat die Zusammensetzung $2(C_{12}H_7N) . PtCl$.

Quecksilberchlorid-Anilin. Man kennt zwei Verbindungen, in der ersten ist 1 Aeq. Anilin mit 1 Aeq., in der zweiten mit 3 Aeq. Quecksilberchlorid verbunden.

Die erstere Verbindung: $HgCl + C_{12}H_7N$, entsteht beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Quecksilberchlorid und Anilin, wenn letzteres im Ueberschuss angewendet wird. Sie schlägt sich in perlmutterglänzenden Blättchen nieder, und lässt sich nicht bei 100° C. trocknen; schon bei 60° C. entweicht Anilin. — Die zweite Verbindung, $3 HgCl + C_{12}H_7N$, ist ein zartes weisses krystallinisches Pulver, das sich beim Vermischen einer Sublimatlösung mit alkoholischer Anilinlösung niederschlägt. Sie ist in siedendem Alkohol etwas löslich und setzt sich daraus beim Erkalten krystallinisch wieder ab. Sie löst sich leicht in siedender Salzsäure; es ist nicht untersucht, ob die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle unverändertes Anilinquecksilberchlorid sind; wahrscheinlich enthalten sie Chlorwasserstoffsäure. Beim Sieden mit Wasser wird die Quecksilberverbindung zerlegt; unter Entwickelung von Anilin-Dämpfen scheidet sich ein citronengelbes, zu Boden sinkendes Pulver aus.

Das Anilin erzeugt mit Dreifachchlorantimon, mit Zweifachchlorzinn und mit Chlorcadmium weisse reichliche Niederschläge, die aus heisser verdünnter Salzsäure krystallisiren.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Anilin: $2CuO.S_2O_6 + 2C_{12}H_7N$. Beim Vermischen einer Auflösung von Anilin in weingeisthaltigem Wasser mit einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd entsteht ein grüner krystallinischer Niederschlag, welcher nach dem Trocknen im Wasserbade obige Zusammensetzung zeigt. Die Verbindung kann mit kaltem Wasser gewaschen werden; siedendes Wasser zerlegt dieselbe in freies Anilin, schwefelsaures Anilin und ein basisches Kupfersalz:



$$2(2CuO . S_2O_6 + 2C_{12}H_7N) + 2HO = 2C_{12}H_7N + 2(C_{12}H_7N . HO) . S_2O_6 + 2CuO . S_2O_6 + 2CuO.$$

Abkömmlinge des Anilins.

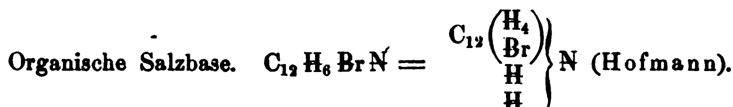
Die zahlreichen Abkömmlinge des Anilins $(C_{12}H_5 . H_2N)$ lassen sich der besseren Uebersicht wegen zweckmässig in zwei Gruppen theilen, nämlich I. Abkömmlinge, entstanden durch Vertretung von Wasserstoff innerhalb des Phenylradicals $(C_{12}H_5)$ und II. Abkömmlinge, entstanden durch Vertretung von Wasserstoff ausserhalb des Phenylradicals.

Abkömmlinge des Anilins entstanden durch Vertretung von Wasserstoff innerhalb des Phenylradicals.

In allernächster Beziehung zum Anilin steht eine Reihe von Verbindungen, zum grössten Theile ebenfalls basischer Natur, welche als Anilin betrachtet werden können, worin der Wasserstoff innerhalb des Phenylradicals theilweise durch Chlor, Brom, Jod und Untersalpetersäure vertreten ist. Einige dieser Substitutionsproducte, wie das Jodanilin, Trichloranilin etc., lassen sich unmittelbar aus dem Anilin hervorbringen, die meisten sind jedoch nur indirect erhalten. Beachtenswerth ist hierbei der Umstand, dass das Anilin seine basischen Eigenschaften behält, selbst wenn 2 Aeq. Wasserstoff im Phenyl für Brom ausgetauscht sind. Uebrigens scheint die basische Natur dieser Substitutionsproducte in dem Grade abzunehmen, als die Vertretung des Wasserstoffs im Phenyl durch eins der obigen Elemente fortschreitet. Das Bromanilin z. B. ist eine schwächere Base als das Anilin, das Bibromanilin hat noch geringere Verwandtschaften, und das Tribromanilin besitzt gar keine basische Eigenschaften mehr.

Ausser diesen eigentlichen Substitutionsproducten sollen hier noch anhangsweise das Cyananilin, eine Base, welche durch directe Vereinigung des Anilins mit Cyan ohne Elimination von Wasserstoff entsteht, und das Melanilin, das Product der Einwirkung des gasförmigen Chlorcyans auf Anilin nebst dessen Substitutionsproducten, abgehandelt werden.

Bromanilin.



Organische Salzbase. $C_{12} H_6 Br N = C_{12} \left(\begin{matrix} H_4 \\ Br \end{matrix} \right) \left. \begin{matrix} \\ H \\ H \end{matrix} \right\} N$ (Hofmann).

Entsteht ähnlich dem Chloranilin, nämlich durch Einwirkung von Alkalien auf Bromisatin und durch trockene Destillation des Bibromomelanilins, und besitzt mit dem Chloranilin (S. 1023) überhaupt die grösste Aehnlichkeit. Es krystallisirt ebenfalls und zwar mit derselben Leichtigkeit in grossen, farblosen regelmässigen Octaëdern, welche sich von denen der Chlorbase, dem äusseren Ansehen nach, so wenig unterscheiden lassen, wie Bromkalium von Kochsalz. Dieselbe Aehnlichkeit macht sich in Hinsicht auf Geruch, Geschmack und alle sonstigen Eigenschaften geltend. Sein Schmelzpunkt liegt indessen etwas niedriger als der der Chlorverbindung. Bei 50° C. ist es vollständig zu einem violetten Oele geschmolzen; beim Erstarren sinkt das Thermometer auf 46° C.

Ein Ueberschuss von Brom verwandelt das Bromanilin in Tribromanilin. — Die Auflösung der Base in Säuren wird durch Kaliumamalgam zerlegt, unter Bildung von Bromkalium wird Anilin reproducirt.

Bromanilinsalze. Die Bromanilinsalze stimmen hinsichtlich ihrer Bildung und Eigenschaften mit denen des Chloranilins nahe überein, so dass das über letztere Gesagte (S. 1025) auch auf jene Anwendung findet. Nur wenige derselben sind indess bis jetzt näher untersucht. Die wässerige Auflösung derselben färbt Fichtenholz gelb, wie die des Anilins

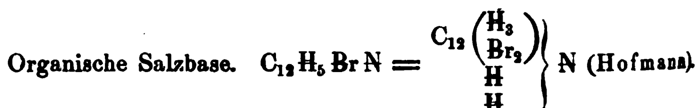
und der entsprechenden Chlorverbindung, und ertheilt einer Auflösung von Chlorkalk eine violette Tinte, viel schwächer als die, welche Anilin hervorbringt; bedeutend stärker dagegen als die Färbung, welche durch die entsprechende Chlorbase entsteht. Die Salze färben Chlorkalklösung rothbraun.

Chlorwasserstoffsaures Bromanilin, $C_{12}(H_6 . Br) N . HCl$, bildet eine strahlige faserige Masse von Perlmutterglanz, wenn man die Base mit Chlorwasserstoffsäure übergiesst. Beim langsamen Verdampfen der wässerigen Lösung unter einer Glocke über Schwefelsäure erhält man es in grossen wohlausgebildeten Krystallen, welche dem zwei- und eingliedrigen Systeme angehören. Beim Vermischen seiner Lösung mit Platinchlorid scheidet sich

Chlorwasserstoffsaures Bromanilin-Platinchlorid, $C_{12}(H_6 . Br) N . HCl + PtCl_2$, als ein gelber krystallinischer Niederschlag aus, welcher in seinem äusseren Ansehen und Verhalten in keiner Weise von dem entsprechenden Chloranilin-Platinchlorid unterschieden werden kann.

Oxalsaures Bromanilin, $2[C_{12}(H_6 Br)N, HO] . C_4O_6$, schiesst in undeutlichen, in Wasser und Alkohol schwer löslichen Krystallen an.

Bibromanilin.



Organische Salzbase. $C_{12}H_5Br_2N = \left.\begin{matrix} C_{12}\begin{pmatrix} H_3 \\ Br_2 \end{pmatrix} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Hofmann).

Es entsteht aus dem Bibromisatin unter denselben Verhältnissen, unter welchen Chlorisatin und Bromisatin in Chloranilin und Bromanilin übergehen. — Seine Eigenschaften sind erst wenig studirt, sie kommen in vieler Hinsicht mit denen des Bromanilins überein. Seine Krystallform ist jedoch eine andere.

Es krystallisirt nicht in Octaëdern wie das Bromanilin, sondern in platten, vierseitigen, rhombischen Säulen von beträchtlicher Grösse, welche leider keine Endflächen darbieten. Die Base ist löslich in Weingeist und krystallisirt beim Verdampfen der Lösung bis zum letzten Tropfen. Sie löst sich nur wenig in siedendem Wasser, welches sich beim Erkalten trübt und allmälig kleine feine Nadeln absetzt. Die Krystalle der Base schmelzen zwischen 50° und 60° C. zu einem dunklen Oele, welches häufig auch nach dem Abkühlen lange flüssig bleibt, durch Bewegung aber plötzlich zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Die Lösung der Base in Säuren färbt Tannenholz gelb wie Anilin.

Das Bibromanilin besitzt die Eigenschaften einer Base, allein sein basischer Charakter ist viel weniger bestimmt ausgesprochen, als der des Bromanilins. Es löst sich in den Säuren auf und wird daraus durch die Alkalien wieder niedergeschlagen. Die Auflösung in Salzsäure giebt mit Platinchlorid den für die organischen Basen charakteristischen orangegelben krystallinischen Niederschlag. Es verbindet sich mit den Säuren zu krystallisirbaren Salzen, allein diese Verbindungen haben viel weniger Stabilität als die Salze des Bromanilins.

Chlorwasserstoffsaures Bibromanilin: $C_{12}(H_5 . Br_2)N . HCl$. Eine Auflösung der Base in siedender Chlorwasserstoffsäure setzt beim Erkalten ein Salz ab, welches in palmzweigartigen Krystallen anschiesst. Allein schon beim Auflösen dieser Verbindung in warmem Wasser wird

sie zersetzt. Die Base scheidet sich aus, und steigt in Gestalt farbloser Oeltropfen auf die Oberfläche. Diese geringe Beständigkeit der chlorwasserstoffsauren Verbindung giebt sich auch zu erkennen, wenn man die Base in einem grossen Ueberschusse von Chlorwasserstoffsäure löst und die Flüssigkeit unter eine Glocke über Aetzkalk stellt. Nach einiger Zeit erhält man Krystalle, welche sich in Wasser nur wenig lösen und fast nur aus reiner Base bestehen. Die Elasticität der Chlorwasserstoffsäure ist also hinreichend, um die Affinität zwischen Säure und Base zu überwinden.

Tribromanilin.

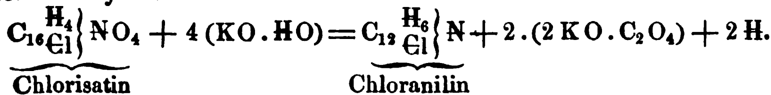
Bromaniloid (Fritzsche). Indifferentes Substitutionsproduct des Anilins. $C_{12}H_5BrN = \left.\begin{matrix} C_{12}\begin{pmatrix} H_2 \\ Br_3 \end{pmatrix} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Fritzsche; Hofmann).

Diese Verbindung bildet sich durch Einwirkung des Broms auf Indigo (Erdmann's Bromindatmit), ferner auf Anilin, Bromanilin, Bibromanilin, Jodanilin, Cyananilin und Benzoylanilid. Am besten eignet sich zu ihrer Darstellung das Anilin. Das rohe Product wird nach Entfernung der Bromwasserstoffsäure durch Waschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisirt. Selbst nach wiederholter Krystallisation haftet ihm indessen noch eine röthliche Farbe an, welche nur schwierig zu entfernen ist. Am besten gelingt dies noch durch Destilliren des Tribromanilins mit Wasserdampf. — Seine Eigenschaften stimmen mit denen des Trichloranilins und Chlorobibromanilins (s. d.) vollkommen überein.

Chloranilin.

Organische Salzbase, von Hofmann entdeckt. Sie war das erste Beispiel eines basischen Substitutionsproductes, welches Chlor an der Stelle des Wasserstoffs enthält. Formel: $C_{12}H_6ClN = \left.\begin{matrix} C_{12}\begin{pmatrix} H_4 \\ Cl \end{pmatrix} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$

Das Chloranilin entsteht durch Destillation von Chlorisatin (s. d. 1ste Aufl. Bd. II, S. 216) mit einem Gemenge von Kalilauge mit festem Kalihydrat:



$$\underbrace{C_{16}\left.\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}NO_4}_{\text{Chlorisatin}} + 4\,(KO.HO) = \underbrace{C_{12}\left.\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}N}_{\text{Chloranilin}} + 2.(2\,KO.C_2O_4) + 2\,H.$$

Es geht bei vorsichtig geleiteter Operation mit den Wasserdämpfen in lichtgelben Oeltropfen über, welche in der Vorlage krystallinisch erstarren. Sobald neben Wasserstoff reichliche Mengen von Ammoniak frei werden, und der Bauch der Retorte sich mit einem blauen Anfluge beschlägt, unterbricht man die Destillation; denn was von diesem Zeitpunkte an übergeht, ist vorzugsweise Anilin. Das krystallinische Destillat wird auf einem Filter mit Wasser gewaschen, bis alles Ammoniak entfernt ist, und durch ein- bis zweimaliges Auflösen in siedendem Alkohol gereinigt.

Das Chloranilin bildet sich ebenfalls durch Einwirkung der Wärme auf Bichlormelanilin (s. d. S. 1049).

Das Chloranilin krystallisirt beim Erkalten oder Verdunsten einer Alkohollösung in luftbeständigen regelmässigen Octaëdern, in denen gewöhnlich, wie beim Alaun, die Würfelflächen sehr stark hervortreten. Bemerkenswerth ist die ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit dieses Körpers. Er löst sich leicht in Alkohol, ebenso in Aether, Holzgeist, Aceton, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen. Wasser löst nur wenig davon auf, die siedend gesättigte Lösung wird beim schnellen Erkalten milchig, bei langsamem Abkühlen setzt sich die Basis in kleinen scharfen, demantglänzenden Octaëdern ab. Durch Schütteln mit Aether wird die Base dem Wasser entzogen. Der Geruch des Chloranilins ist angenehm, weinartig; der Geschmack aromatisch brennend. Beide sind schlechterdings von denen des Anilins nicht zu unterscheiden. Der Schmelzpunkt der Base liegt bei 57° C. Sie ist ziemlich flüchtig. Die alkoholische Lösung kann nicht ohne beträchtlichen Verlust abgedampft werden, aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigen sich die Krystalle. Mit Wasserdämpfen lässt sich das Chloranilin mit der grössten Leichtigkeit überdestilliren. Beim Erhitzen für sich zersetzt sich ein Theil unter Abscheidung eines blauen Zerlegungsproductes, wodurch eine genaue Bestimmung des Siedepunktes verhindert wird. Jedenfalls liegt derselbe über 200° C. Der Dampf des Chloranilins brennt mit leuchtender, stark russender Flamme, die in auffallendem Grade die grüne Umsäumung zeigt, welche den organischen Chlorverbindungen beim Verbrennen eigenthümlich ist. Das Chloranilin ist schwerer als Wasser; es besitzt weder für sich, noch in wässeriger Lösung die mindeste Reaction auf Curcuma oder geröthetes Lackmuspapier. Dahlienpapier wird schwach grün gefärbt.

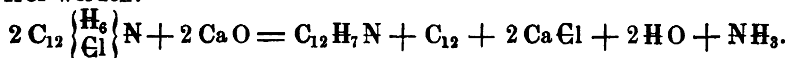
Aus dem Angeführten erhellt, dass die physikalischen Eigenschaften des Chloranilins mit denen des Anilins selbst beinahe vollständig übereinstimmen. Der Hauptunterschied besteht darin, dass das Anilin bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, die gechlorte Verbindung dagegen fest ist.

Auch in ihrem Verhalten gegen andere Körper zeigen beide Verbindungen immer noch grosse Aehnlichkeit. Die intensiv gelbe Farbe, welche saure Anilinlösungen dem Fichtenholze und dem Hollundermarke ertheilen, wird auch von den Salzlösungen der gechlorten Verbindung hervorgebracht. Dagegen erscheint die charakteristische violette Färbung, welche Anilin mit Chlorkalk erzeugt, bei der Einwirkung der abgeleiteten Verbindung nicht. Die wässerige Lösung erhält beim Vermischen mit einer Chlorkalklösung nur einen sehr schwachen Stich ins Violette. Die Salzlösungen nehmen dieselbe an, welche jedoch schnell in Orange übergeht. Auch wird weder eine kalte noch eine warme wässerige Lösung der gechlorten Base von Chromsäure verändert, eben so wenig die Salzlösungen, während Anilin unter denselben Umständen schwarze oder grüne Fällungen liefert. Uebergiesst man die Krystalle der Chlorbase mit Chromsäure, so werden sie braun und verharzen sich. Eine Mischung der Krystalle mit fester Chromsäure entzündet sich bei dem Schmelzpunkte der Base.

Kalium, im Dampfe des Chloranilins erhitzt, verwandelt sich unter lebhafter Feuererscheinung in ein Gemenge von Chlorkalium und Cyankalium, während Kohle abgeschieden wird. — Durch Einwirkung von Kaliumamalgam auf Chloranilinsalze wird das Chlor nachweisbar unter Rückbildung von Anilin. — Durch Behandlung mit Chlor verwandelt

sich die Base wie Anilin selbst in ein Gemenge von Trichlorophenylsäure (s. d. unter Phenylsäure) und Trichloranilin (S. 1026). Durch Einwirkung von Brom bildet sich Chlorobibromanilin. — Beim Sieden von Chloranilin mit einer Mischung von Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali entsteht je nach der Dauer entweder ein Gemenge von Trichlorophenylsäure und Chloranil (Chlorchinon) oder nur Chloranil. — Salpetersäure oxydirt das Chloranilin, ohne dass hierbei, wenigstens wenn man die Behandlung nicht zu weit fortsetzt, Chlor in der Flüssigkeit nachweisbar wird. Mitunter werden gelbe, der Pikrinsäure sehr ähnliche Nadeln erhalten, vielleicht Pikrinsäure, worin ein Theil des Wasserstoffs durch Chlor vertreten ist. Dieser Gegenstand bedarf näherer Untersuchung.

Werden die Dämpfe des Chloranilin über glühenden Aetzkalk oder Baryt geleitet, so wird unter Abscheidung von Kohle Chlorcalcium oder Chlorbarium gebildet, während gleichzeitig Ammoniak und Anilin frei werden:



$$2\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}N + 2\,CaO = C_{12}H_7N + C_{12} + 2\,CaCl + 2\,HO + NH_3.$$

Diese Umsetzung liefert, wie man leicht sieht, den Schlüssel zu der Entwickelung von Ammoniak und Anilin, welche bei der Darstellung des Chloranilins zu Ende der Destillation wahrgenommen wird. Dies Verhalten beruht offenbar auf einer ähnlichen Umbildung, wie die erwähnte; die Dämpfe der Chlorbase, welche sich an den minder heissen Stellen des Apparats bildet, treffen mit dem an den Wänden der Retorte glühenden Alkali zusammen, und werden in Anilin, Ammoniak und Chlorwasserstoffsäure zerlegt.

Chloranilinsalze. Die ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit, welche das Chloranilin auszeichnet, findet sich in fast allen seinen Verbindungen mit Säuren wieder. Die meisten dieser Salze fallen in Gestalt eines krystallinischen Breies nieder, wenn man eine alkoholische Auflösung der Base mit den Säuren mischt. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser oder Alkohol erhält man sie vollkommen rein. Sie sind bis auf die Platin- und Palladiumverbindungen sämmtlich weiss. Grössere Krystalle haben in der Regel einen Stich ins Gelbe. Ein Ueberschuss von Säure ertheilt ihnen eine violette Färbung. Alle Salze des Chloranilins reagiren sauer; ihre Auflösungen werden von den ätzenden und kohlensauren Alkalien zersetzt; im letzteren Falle entweicht die Kohlensäure, welche sich nicht mit der Base verbindet. Das Chloranilin wird hierbei in Gestalt eines krystallinischen Gerinnsels ausgeschieden. Auch Ammoniak bewirkt diese Zersetzung in Auflösungen. Erhitzt man aber ein Gemenge von Salmiak mit der Base in einer Röhre, so entwickelt sich Ammoniak, während sich das chlorwasserstoffsaure Salz der Base an den kalten Theil der Röhre anlegt.

In ihrer Constitution unterscheiden sich die Chloranilinsalze in keiner Weise von denen des Anilins und des Ammoniaks.

Chlorwasserstoffsaures Chloranilin: $C_{12}(H_6 . Cl)N . HCl$. Grosse farblose durchsichtige Krystalle, welche besonders deutlich aus wässerigen Lösungen anschiessen. Beim gelinden Erwärmen sublimirt das Salz, beim schnellen Erhitzen zerlegt es sich unter Entwickelung eines veilchenblauen Dampfes. Das chlorwasserstoffsaure Chloranilin vereinigt sich mit Platinchlorid zu einem Doppelsalze, dem

Chlorwasserstoff-Choranilin-Platinchlorid, $C_{12}(H_6 . Cl)N . HCl + PtCl_2$, welches sich beim Vermischen der Lösungen als gelber krystallinischer Niederschlag abscheidet. Dasselbe ist nur wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in siedendem. Alkohol und Aether lösen nur eine kleine Menge davon. Feucht, dem Lichte ausgesetzt, überzieht es sich mit einer violetten Haut.

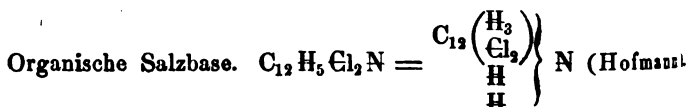
Das chlorwasserstoffsaure Chloranilin bildet ebenfalls krystallinische Doppelsalze mit Goldchlorid, Palladiumchlorür, Quecksilberchlorid und Zinnchlorid.

Oxalsaures Chloranilin, saures: $[C_{12}(H_6 . Cl)N, HO], HO . C_4O_6$. Lange salpeterähnliche Krystallnadeln, nur wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Aus siedendem Wasser krystallisirt das Salz beim Erkalten.

Salpetersaures wie phosphorsaures Chloranilin krystallisiren leicht. Sie sind nicht analysirt.

Schwefelsaures Chloranilin: $2[C_{12}(H_6 . Cl)N, HO] . S_2O_6$. Verworrene Krystallblätter, wenn aus Wasser, sternförmige Nadeln, wenn aus Alkohol krystallisirt. Das Salz ist löslicher in Wasser als in Alkohol. Beim Erhitzen wird es unter Entwickelung von schwefliger Säure zersetzt.

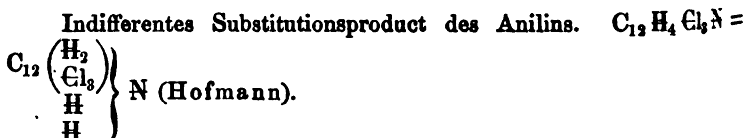
Bichloranilin.



Organische Salzbase. $C_{12}H_5Cl_2N = \left.\begin{matrix} C_{12}\begin{pmatrix} H_3 \\ Cl_2 \end{pmatrix} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Hofmann).

Analog dem Chloranilin, durch Erhitzen von Bichlorisatin mit Kalihydrat, erhält man diese Base in langen prismatischen Krystallen; sie ist jedoch wegen der grossen Schwierigkeiten, welche die Darstellung grösserer Quantitäten reinen Bichlorisatins darbietet, bis jetzt nicht näher untersucht worden.

Trichloranilin.



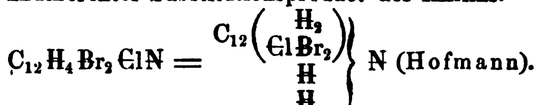
Indifferentes Substitutionsproduct des Anilins. $C_{12}H_4Cl_3N = \left.\begin{matrix} C_{12}\begin{pmatrix} H_2 \\ Cl_3 \end{pmatrix} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Hofmann).

Es entsteht durch Einwirkung eines Ueberschusses von Chlor auf in Wasser suspendirten Indigo (Erdmann's Chlorindatmit), in Folge eines gleichzeitigen Oxydations- und Substitutionsprocesses, ferner durch Behandlung von Anilin oder Chloranilin mit einem Ueberschusse von Chlor (oder mit einer Mischung von Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali), und scheidet sich dabei als eine harzartige Masse ab. Wird diese letztere mit einer verdünnten Kalilösung der Destillation unterworfen, so geht reines Trichloranilin mit den Wasserdämpfen in die Vorlage über, und sammelt sich daselbst auf dem Wasser als grosse Krystalle an, während in der Retorte bei der Darstellung aus Indigo neben harzartigen Materien ein Gemenge von chlorisatinsaurem, bichlorisatinsaurem, chloranilsaurem und trichlorphenylsaurem Kali — bei der Darstellung aus Anilin und Chloranilin mittelst Chlor, trichlorphenylsaures Kali, nebst nicht näher untersuchten harzartigen Körpern — bei der Be-

reitung aus Anilin mittelst Chlorwasserstoffsäure und chlorsauren Kalis dieselben Substanzen, und ferner chloranilsaures Kali zurückbleibt. Da das Trichloranilin sehr flüchtig ist, so darf man bei seiner Darstellung die Anwendung eines Kühlapparats nicht unterlassen. Man erhält es dessen ungeachtet stets in nur sehr geringer Menge. Das Trichloranilin ist in Wasser nur wenig löslich, dagegen in hohem Grade in Alkohol und Aether. Die Lösung ist neutral. Es verbindet sich weder mit Basen noch mit Säuren; es kann sowohl aus sauren, als auch aus alkalihaltigem Wasser abdestillirt werden.

Chlorobibromanilin.

Indifferentes Substitutionsproduct des Anilins.

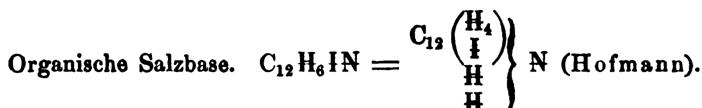


$$C_{12}H_4Br_2ClN = \left.\begin{array}{l} C_{12}\left(\begin{array}{c} H_2 \\ Cl\,Br_2 \end{array}\right) \\ H \\ H \end{array}\right\} N \text{ (Hofmann).}$$

Es entsteht durch Einwirkung des Broms auf Chloranilin. Uebergiesst man Chloranilin mit wasserfreiem Brom, so erfolgt eine äusserst lebhafte Reaction und die Mischung nimmt unter heftiger Erhitzung und Entwickelung einer grossen Masse von Bromwasserstoffsäure eine violette Farbe an. Man fährt so lange fort Brom zuzusetzen, bis dasselbe selbst beim Schmelzen der Masse nicht mehr absorbirt wird, lässt sie alsdann erkalten und wäscht die erstarrte Krystallmasse mit Wasser ab, bis die letzte Spur von Bromwasserstoffsäure entfernt ist. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man weisse Prismen, welche häufig einen Stich ins Röthliche haben.

Das Chlorobibromanilin ist vollkommen unlöslich in Wasser, löslich dagegen in Alkohol und Aether. Es schmilzt in heissem Wasser zu einem braunen Oele, welches sich sehr leicht mit dem Dampfe siedenden Wassers verflüchtigen lässt und an den Wänden der Vorlage in glänzenden Nadeln anlegt. Das Chlorobibromanilin besitzt, ähnlich dem Trichloranilin, nicht mehr den Charakter einer Base. Es löst sich in siedender Chlorwasserstoffsäure, allein beim Erkalten krystallisirt der grösste Theil der Substanz unverändert wieder aus der Lösung. Der bei gewöhnlicher Temperatur in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst gebliebene Theil wird durch Zusatz von Wasser niedergeschlagen. Auch concentrirte Schwefelsäure löst das Chlorobibromanilin, und zwar mit violetter Farbe. Die Lösung wird ebenfalls durch Wasser gefällt. Weder Kali noch Ammoniak zersetzen diese Substanz, sie löst sich beim Erwärmen in diesen Flüssigkeiten, ohne die mindeste Veränderung zu erfahren. Sie verbindet sich nicht mit Platin- oder Quecksilberchlorid; eben so wenig mit Bleioxyd. Concentrirte Salpetersäure zersetzt das Chlorobibromanilin.

Jodanilin.



Organische Salzbase. $C_{12}H_6IN = \left.\begin{array}{l} C_{12}\left(\begin{array}{c} H_4 \\ I \end{array}\right) \\ H \\ H \end{array}\right\} N$ (Hofmann).

Sie wird durch directe Einwirkung von Jod auf Anilin unter Ausscheidung von Jodwasserstoffsäure erhalten.

Wird wasserfreies Anilin nach und nach mit seinem anderthalb-

fachen Gewichte Jod versetzt, so erstarrt die braune Lösung nach kurzer Zeit zu einer krystallinischen Masse, welche neben geringen Mengen jodwasserstoffsauren Anilins, freien Jods und eines braunen jodhaltigen Zersetzungsproductes des Anilins, das in Säuren und Alkalien unlöslich ist (vielleicht Trijodanilin?), vorzugsweise jodwasserstoffsaures Jodanilin enthält. Versetzt man diese Masse mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure (von 1,11 specif. Gewicht), so werden die jodwasserstoffsauren Salze zerlegt, es bildet sich schwer lösliches chlorwasserstoffsaures Jodanilin und chlorwasserstoffsaures Anilin bleibt in Lösung. Concentrirte Säure ist zu vermeiden, weil alsdann auch chlorwasserstoffsaures Anilin mit niederfallen würde. Das noch stark gefärbte Salz wird ein paar Mal mit Chlorwasserstoffsäure gewaschen und dann in siedendem Wasser gelöst. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Erkalten schöne scharfe rubinrothe Krystalle von chlorwasserstoffsaurem Jodanilin aus, welche noch eine gewisse Menge freien Jods enthalten. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser werden diese Krystalle blässer und blässer, indem jedesmal ein Theil des freien Jods in Auflösung bleibt. Durch Umkrystallisiren allein ist es indessen kaum möglich, das hartnäckig anhängende Jod ganz zu entfernen; dies gelingt aber ohne Schwierigkeit durch Behandlung mit Thierkohle, welche nicht nur das Jod, sondern auch das braune jodhaltige Zersetzungsproduct des Anilins beinahe gänzlich hinwegnimmt. Die filtrirte Lösung ist farblos und setzt beim Abkühlen grosse, perlmutterglänzende, der Benzoësäure sehr ähnliche Tafeln des chlorwasserstoffsauren Salzes ab. Aus der Lösung dieses Salzes fällt kaustisches Ammoniak einen blendend weissen krystallinischen Niederschlag von Jodanilin, welches indessen noch nicht absolut rein ist. Es hängt ihm noch eine kleine Menge einer fremden jodhaltigen Materie (häufig auch Spuren von phosphorsaurem Kalk aus der Kohle) an, von der es jedoch mit Leichtigkeit durch Auflösen in Alkohol, in welchem der gelbliche Körper vollkommen unlöslich ist, getrennt werden kann. Die Alkohollösung mit Wasser versetzt, scheidet sogleich eine weisse krystallinische Masse von völlig reinem Jodanilin ab. Durch Abdampfen im Wasserbade erhält man gelbe Oeltropfen, welche beim Erkalten schnell krystallinisch erstarren.

Das Jodanilin gleicht in den meisten Beziehungen dem Anilin und mehr noch dem Chloranilin und Bromanilin, es besitzt denselben angenehmen, weinartigen Geruch, denselben brennend aromatischen Geschmack, dieselbe Löslichkeit in Alkohol, Aether, Holzgeist, Aceton, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen. In Wasser ist das Jodanilin nur spärlich löslich. Die Lösungen der Base üben nicht die mindeste Wirkung auf Pflanzenfarben aus. Sie ist schwerer als Wasser. — Das Jodanilin krystallisirt nicht in Octaëdern, wie die correspondirende Chlor- und Brombasis; aus den verschiedensten Lösungsmitteln werden nur prismatische Krystalle erhalten. Die siedend gesättigte, wässerige Lösung setzt einige Zeit nach dem Erkalten ein Haufwerk haarfeiner, verfilzter Nadeln ab. Auch die Krystallmasse, zu welcher das geschmolzene Jodanilin beim Erkalten erstarrt, zeigt keine Spaltungsflächen eines Octaëders. Die Jodanilinkrystalle schmelzen schon beim gelinden Erhitzen zu einem gelblichen Oele; im Augenblicke des Erstarrens zeigt das Thermometer 54° C. Bisweilen bleibt die Base selbst bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit flüssig, Be-

ührung mit einem Glasstabe reicht aber alsdann hin, ein plötzliches Erstarren zu bewirken. In höherer Temperatur verflüchtigt sich das Jodanilin ohne Zerlegung; mit Hülfe von Wasserdämpfen destillirt es mit grosser Leichtigkeit. Sein Dampf verbrennt mit leuchtender, russender Flamme.

Wie Anilin, Chloranilin und Bromanilin, besitzt auch das Jodanilin die Eigenschaft, Fichtenholz und Hollundermark intensiv gelb zu färben. Mit unterchlorigsaurem Kalk erzeugt es aber nicht die purpurviolette Reaction, welche das Anilin charakterisirt; die Lösung nimmt nur eine röthliche Farbe an. Auch Chromsäurelösung ist ohne besondere Wirkung; geschmolzenes Jodanilin wird von fester Chromsäure mit Heftigkeit zerstört, die Masse entzündet sich aber nicht, wie beim Anilin und Bromanilin. Die Jodbase hat nur geringe Beständigkeit. Lässt man sie an der Luft liegen, so überzieht sie sich rasch mit einer braunen, metallisch glänzenden Schicht und nach und nach wird das Jodanilin seiner ganzen Masse nach schwarz. Diese Veränderung, welche auf der Blosslegung des Jods beruht, verdient genauer untersucht zu werden.

Die Zersetzungen, welche die jodirte Base unter dem Einflusse der Agentien erleidet, sind denen des Anilins vollkommen analog. — Kalium zerlegt sie schon bei gelindem Erwärmen mit grosser Heftigkeit, unter Bildung von Jodkalium und Cyankalium. — Kalilösung, alkoholische und wässerige, ist selbst bei der Siedetemperatur ohne Wirkung darauf. — Chlor erzeugt aus Jodanilin dieselben Producte, welche aus dem Anilin entstehen, nämlich Trichloranilin und Trichlorophenylsäure, wobei das Jod als Chlorjod entwickelt wird. Eben so verhält sich Brom gegen Anilin und Jodanilin vollkommen gleich. Setzt man einige Tropfen Bromwasser zu einer alkoholischen Lösung von Jodanilin, so erstarrt die Flüssigkeit schon nach wenigen Augenblicken zu einer Krystallmasse von reinem Tribromanilin, indem sich der ganze Jodgehalt in der Form von Bromjodid entwickelt. — Auch die Oxydationsmischung von chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure verhält sich gegen Jodanilin gerade so wie gegen Anilin, es bildet sich nämlich Chloranil und Trichlorophenylsäure. — Erhitzt man die Jodbase mit concentrirter Salpetersäure zum Sieden, so erfolgt eine lebhafte Reaction, das Jod entwickelt sich als veilchenblauer Dampf und aus der erkalteten Flüssigkeit setzen sich schuppige Krystalle von Pikrinsäure ab.

Unter dem Einflusse des Kaliumamalgams erleidet das Jodanilin eine ähnliche Umwandlung wie das Chlor- und Bromanilin. Bringt man z. B. eine Auflösung des salpetersauren Salzes mit Kaliumamalgam zusammen, so erfolgt augenblicklich Zersetzung und die Flüssigkeit giebt alsdann mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag von Jodsilber. Die Rückbildung von Anilin aus Jodanilin gelingt auch allein schon durch die Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungsmomente. Zu dem Ende reicht es hin, eine saure Lösung von schwefelsaurem Jodanilin mit Zinkstücken in Berührung zu bringen.

Durch die Einwirkung des gasförmigen Chlorcyans verwandelt sich das Jodanilin in chlorwasserstoffsaures Bijodomelanilin (S. 1052).

Jodanilinsalze. Sie krystallisiren mit derselben Leichtigkeit, wie die Anilinsalze; sie sind indessen meist noch weniger löslich. Durch den Eintritt des Jods sind die basischen Eigenschaften des Anilinatoms bedeutend geschwächt worden; eine Auflösung von Anilin in Wasser scheidet aus den Jodanilinsalzen die Base mit Leichtigkeit ab, und während das Anilin verschiedene Metalloxyde aus ihren Lösungen in Säuren niederschlägt, vermag die Jodbase nur die Thonerde zu fällen. Eisenoxydsalze und Zinksalze werden von Jodanilin nicht zerlegt. Mit schwefelsaurem Kupferoxyd entsteht ein gelblicher Niederschlag, welcher eine Doppelverbindung zu sein scheint.

Bromwasserstoffsaures Jodanilin gleicht dem chlorwasserstoffsauren Salze in jeder Beziehung.

Chlorwasserstoffsaures Jodanilin: $C_{12}(H_6 . I) N . H Cl$. Dieses Salz ist nur wenig in kaltem Wasser löslich. Die wässerige Lösung wird durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure beinahe vollständig gefällt. Aus siedendem Wasser krystallisirt es in Blättern und breiten dünnen Nadeln, welche sich in Alkohol lösen, aber in Aether unlöslich sind.

Chlorwasserstoff-Jodanilin-Goldchlorid fällt beim Vermischen von salzsaurem Jodanilin mit Goldchloridlösung als ein scharlachrother Niederschlag zu Boden, welcher jedoch sehr wenig beständig ist.

Chlorwasserstoff-Jodanilin-Platinchlorid, $C_{12}(H_6 . I) N . H Cl + Pt Cl_2$, bildet einen in Wasser schwer löslichen, in Aether unlöslichen, schön orangegelben, krystallinischen Niederschlag, welcher sich beim Vermischen von salzsaurer Jodanilinlösung mit Platinchlorid ausscheidet. Er kann durch Waschen mit Aether leicht gereinigt werden.

Jodwasserstoffsaures Jodanilin bildet eine strahlige Krystallmasse, welche viel leichter löslich ist als die vorhergehenden Salze und sich schneller zersetzt.

Oxalsaures Jodanilin, $2[C_{12}(H_6 . I) N, H O] . C_4 O_6$, krystallisirt in schönen, langen, abgeplatteten Nadeln, welche wie das chlorwasserstoffsaure Salz in Alkohol und Wasser schwierig löslich, in Aether unlöslich sind.

Salpetersaures Jodanilin. Es krystallisirt aus Wasser in schönen, haarfeinen Nadeln von 3 bis 4 Centimeter Länge. Dieses Salz ist löslicher in Wasser, besonders siedendem, als irgend eines der vorhergehenden. Es ist ebenfalls leicht löslich in Alkohol und Aether. Seine Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt.

Schwefelsaures Jodanilin, $2[C_{12}(H_6 . I) N, H O] . S_2 O_6$, krystallisirt in weissen glänzenden Schuppen. Hinsichtlich seiner Löslichkeitsverhältnisse gleicht es vollkommen dem chlorwasserstoffsauren Salze. Durch Sieden der wässerigen Lösung scheint sich dieses Salz zu zerlegen, wenigstens bleibt beim Umkrystallisiren jedes Mal eine kleine Menge eines Körpers zurück, welcher selbst in siedendem Wasser vollkommen unlöslich ist.

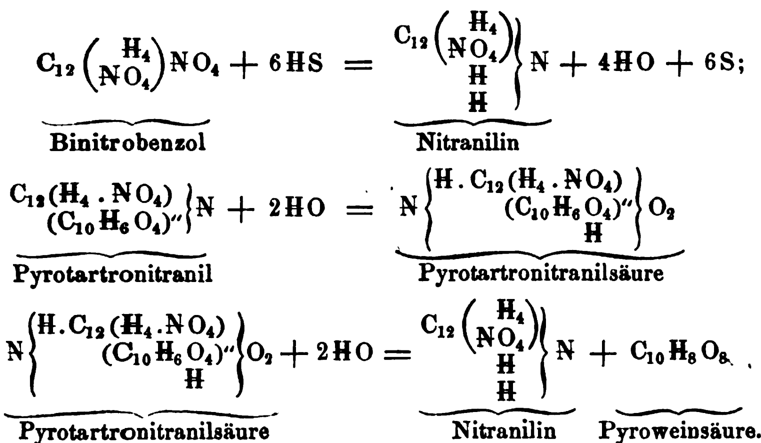
Nitranilin.

Organische Salzbase. Formel: $C_{12}(H_6 . N O_4) N = \left. \begin{matrix} C_{12}\left(\begin{matrix} H_4 \\ N O_4 \end{matrix}\right) \\ H \\ H \end{matrix} \right\} N$,

(Hofmann und Muspratt, Arppe).

Nachdem das Nitranilin als das erste Beispiel eines basischen Substitutionsproductes, welches die Elemente von Untersalpetersäure an ler Stelle von Wasserstoff enthält, durch Hofmann und Muspratt ntdeckt worden war, ist es neuerdings Arppe gelungen, das Nitranilin auch auf anderem Wege darzustellen.

Hofmann und Muspratt erhielten das Nitranilin durch Reluction des Binitrobenzols mittelst Schwefelwasserstoff; Arppe erhielt s als Product der Zersetzung des Pyrotartronitranils (S. 1080) und ler Pyrotartronitranilsäure (s. d.):



Das nach Arppe's Methode erhaltene Nitranilin zeigt jedoch in mehreren Beziehungen ein wesentlich verschiedenes Verhalten von dem durch Reduction des Binitrobenzols erhaltenen, und obgleich beide Verbindungen genau die nämliche Zusammensetzung und alle Haupteigenschaften gemein haben, so sind doch Unterschiede genug vorhanden, die eine Trennung beider und somit die Annahme eines Dimorphismus des Nitranilins rechtfertigen.

Wir werden daher im Folgenden jede der Modificationen für sich abhandeln, und das ältere Nitranilin, dessen Namen Arppe nicht sehr zweckmässig in Paranitranilin umzuändern vorschlägt, als Alphanitranilin bezeichnen; für das neuere dagegen den Namen Betanitranilin wählen.

Alphanitranilin.

Man sättigt eine alkoholische Lösung von Binitrobenzol mit Ammoniakgas und leitet in die dunkelrothe Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas, so lange sich noch bei Wiederholung dieses Verfahrens Schwefel abscheidet. Die Lösung wird nunmehr mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt (wobei sich noch eine weitere Menge Schwefel ausscheidet) und mit Kali versetzt, wodurch eine braune Materie gefällt wird, welche sich auf dem Boden des Gefässes zu einer harzartigen Masse vereinigt. Sie wird durch Waschen mit kaltem Wasser von dem Chlorkalium befreit und alsdann in siedendem Wasser gelöst, wobei eine kleine Menge einer harzigen Substanz (Azophenylamin oder Semibenzidam S. 1035) zurückbleibt. Beim Erkalten scheiden sich

schöne Krystalle von Alphanitranilin ab, welche nach mehrmaliger Krystallisation vollkommen rein sind.

Das Alphanitranilin ist ferner ein Product der trockenen Destillation des Binitromelanilins (ist dieses Alphanitranilin oder Betanitranilin?).

Es bildet lange, gelbe Nadeln von Perlmutterglanz, welche besonders schön aus einer verdünnten Lösung in heissem Wasser anschiessen. In kaltem Wasser sind sie nur sehr wenig löslich (1 Thl. löst sich in 600 Thln. Wasser von 18,5° C.), so dass man beim Umkrystallisiren fast alles wieder erhält. Auch in Alkohol und Aether ist das Alphanitranilin löslich, aus ersterem scheidet es sich in feinen haarförmigen Krystallen ab, aus ätherischer Lösung krystallisirt es weniger schön. Wird es durch Kali aus einer Auflösung von Säure geschieden, so erscheint es in gelben Flocken, welche sich unter dem Mikroskop als ein Haufwerk verfilzter Nadeln erweisen. Bei gewöhnlicher Temperatur riecht die Base fast nicht; aber schon beim gelinden Erwärmen entwickelt sich ein eigenthümlich aromatischer Geruch, der nur entfernt an Anilin erinnert. Der Geschmack des Alphanitranilins ist brennend süss. Beim Erhitzen schmelzen die Krystalle zu einem tiefgelben Oele unter Verbreitung eines gelben Dampfes, welcher sich in Gestalt prachtvoll irisirender Blätter an eine kalte Fläche anlegt. Das Alphanitranilin sublimirt am schönsten, wenn man es in einem Wasserbade erhitzt, wobei es nicht zum Schmelzen kommt. Bei höherer Temperatur geräth es ins Sieden und destillirt fast ohne Rückstand. Die übergehende Flüssigkeit erstarrt in der Vorlage oder in dem Halse der Retorte zu einer grossblätterigen Krystallmasse. Die durch Sublimation erhaltenen Blättchen erscheinen unter dem Mikroskop als rhombische Tafeln von 51° und 129°, an welchen der eine spitze Winkel entweder gerade abgeschnitten oder zweiflächig zugespitzt ist, wogegen die beiden stumpfen Winkel schief abgestumpft oder unverändert vorkommen. Aus wässeriger Lösung erhält man gewöhnlich Blättchen, die an dem einen Ende gerade abgestumpft, an dem anderen durch zwei Flächen zugespitzt sind, welche unter 98° gegen einander und unter 131° gegen die angrenzenden Flächen sich neigen. Aus Alkohol krystallisiren kleine keilförmige vierseitige Blättchen, an welchen zwei Seiten ebenfalls unter 98° zusammenstossen, die beiden anderen aber in einen sehr scharfen Winkel auslaufen. Der Siedepunkt des Alphanitranilins liegt höher als 285° C., der Schmelzpunkt ungefähr bei 110° C. (108° C. Arppe). Der Dampf desselben brennt mit leuchtender russender Flamme. Das Alphanitranilin ist specifisch schwerer als Wasser; es besitzt nicht die mindeste Reaction auf Pflanzenfarben; selbst das so empfindliche Rosenpapier wird nicht davon afficirt.

Aus dem Vorstehenden erhellt, dass die Eigenschaften des Alphanitranilins in vielen Beziehungen mit denen des Anilins selbst und des Chlor- und Bromanilins übereinstimmen. Ebenso wie diese Basen besitzt das Alphanitranilin in hohem Grade die Fähigkeit, dem Fichtenholze die charakteristische gelbe Farbe zu ertheilen. Dieselbe Farbe aber, obwohl minder stark, ertheilt es, ähnlich wie die Pikrinsäure und Binitrophenylsäure, auch anderen Körpern, besonders der thierischen Epidermis. Alphanitranilin indessen zeigt, mit Chlorkalklösung versetzt, nicht die charakteristische violette Reaction, welche das Anilin auszeichnet. Es vermag keines der Metalloxyde aus seinen Ver-

indungen mit Säuren abzuscheiden; seine basischen Fähigkeiten sind usserordentlich schwach; Anilin treibt es aus allen seinen Salzverbinungen aus.

Salpetersäure zerlegt das Alphanitranilin mit Heftigkeit, und erwandelt es nach längerem Sieden in eine Säure, welche, ihren Eigen-:haften nach zu urtheilen, Pikrinsäure ist. — Durch Einwirkung on Brom verwandelt es sich unter starker Temperaturerhöhung und ›bhafter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure in eine braune harzrtige Masse, welche aus Alkohol in gelblich gefärbten Krystallen an-:hiesst. Dieser Körper, welcher sich nicht in Wasser löst, ist vollommen neutral; er verbindet sich weder mit Säuren noch mit Basen. s ist wahrscheinlich Nitrobibromanilin, die dem Tribromanilin entprechende Verbindung. — Unter dem Einflusse des Chlorcyans geht as Alphanitranilin in ein Gemenge von chlorwasserstoffsaurem Binitroıelanilin (S. 1053) und Carbamid-Nitrocarbanilid (S. 1088) über.

Durch fortgesetzte Einwirkung von Schwefelammonium auf Alphaitranilin in der Wärme wird durch weitere Sauerstoffentziehung das ızophenylamin oder Semibenzidam Zinin's, sowie das Nithialin geildet.

Alphanitranilinsalze.

Obwohl das Alphanitranilin eine sehr schwache Base ist, so verbinlet es sich dennoch mit den Säuren zu krystallisirbaren Salzen, welche ieselbe Constitution besitzen, wie die correspondirenden Anilinverbinungen. Alle diese Salze haben eine entschieden saure Reaction; sie rerden durch die ätzenden und kohlensauren Alkalien zerlegt, wobei ie Base im krystallinischer Form ausgeschieden wird.

Chlorwasserstoffsaures Alphanitranilin: $C_{12}(H_6 . NO_4) N . HCl$. Diese Verbindung entsteht, wenn man eine Auflösung von Alphaitranilin in Chlorwasserstoffsäure verdampft. Die Farbe des Alphaitranilins verschwindet vollkommen und man erhält eine farblose Löung, aus welcher bei gehöriger Concentration schöne perlmutterglänende Schuppen krystallisiren. Dieses Salz ist ausserordentlich lösich in Wasser und Alkohol. Nach Arppe krystallisirt dieses Salz in hombischen Tafeln von 120° und 60°, die durch Wasser unter Auscheidung des grössten Theils der Base zersetzt werden.

Chlorwasserstoff-Alphanitranilin-Platinchlorid: $C_{12}(H_6 . NO_4) N . HCl + Pt Cl_2$. Eine wässerige Auflösung des chlorrasserstoffsauren Alphanitranilins wird durch Platinchlorid nicht geällt; aus der alkoholischen Lösung scheidet sich beim Vermischen nit Platinchlorid ein gelbes krystallinisches Doppelsalz ab, welches in lkohol sowohl als in Wasser ausserordentlich löslich ist, weshalb es nit Aether gewaschen werden muss.

Oxalsaures Alphanitranilin, saures: $[C_{12}(H_6 . NO_4) N, HO] HO . C_4 O_6$. Gelbliche Krystalle, welche sich beim Vermischen lkoholischer Lösungen von Alphanitranilin und Oxalsäure absetzen.

Salpetersaures Alphanitranilin ist krystallinisch, schwer in ler Säure, leicht in Wasser löslich.

Schwefelsaures Alphanitranilin bildet glänzende rhombische Tafeln, welche mit Wasser eine farblose Lösung geben.

Weinsaures Alphanitranilin bildet gelbe rechtwinklige Taeln, aus deren gelber Lösung Kali die Base als einen gelben kry-

stallinischen Niederschlag fällt, der im Ueberschuss des Kalis nicht löslich ist.

Betanitranilin.

Diese Verbindung wird, wie bereits bemerkt, durch Einwirkung fixer Alkalien auf Pyrotartronitranil und Pyrotartronitranilsäure gebildet (s. S. 1031).

Zur Darstellung kocht man längere Zeit Pyrotartronitranil mit einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Kali, wobei beim Erkalten das Betanitranilin sich in dünnen gelben Tafeln ausscheidet. Durch Zusatz von wenig Aetzkali oder Aetznatron zu der Flüssigkeit während des Kochens wird die Umwandlung des Pyrotartronitranils sehr beschleunigt.

Das Betanitranilin, durch Umkrystallisiren gereinigt, krystallisirt aus der wässerigen Lösung bei langsamer Erkaltung in langen Prismen, bei schneller Abkühlung in kleinen tafel- oder nadelförmigen Krystallen von 69° und 111°, an welchen der kleinere Winkel immer so abgestumpft ist, dass eine sechsseitige Tafel von 111° und 138° entsteht. Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich neben diesen sechsseitigen auch die rhombischen Tafeln unverändert ab; aus Aether erhält man theils Tafeln, theils haarfeine Nadeln. Bei der Sublimation werden theils Nadeln, theils unregelmässige Blättchen gewonnen.

Das Betanitranilin schmilzt bei 141° C. und verflüchtigt sich ungefähr bei derselben Temperatur. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, erfordert aber 45 Thle. Wasser von 100° C. und 1250 Thle. von 18,5° C. zur vollständigen Lösung. Die wässerige Lösung ist stark gelb gefärbt.

Wie das Alphanitranilin, so ist auch das Betanitranilin nur eine sehr schwache Base, welche zwar krystallisirbare Salze bildet, aber durch Wasser schon aus denselben wieder abgeschieden wird. Die Salze sind in fester Form farblos, in Lösung gelb.

Chlorwasserstoffsaures Betanitranilin. Betanitranilin giebt mit siedender Chlorwasserstoffsäure eine gelbe, oder bei grossem Ueberschuss der Säure eine farblose Lösung, aus welcher beim Erkalten ziemlich grosse, farblose, tafelförmige Krystalle anschiessen. Dieses Salz wird schon durch Erwärmen unter Verlust von Säure gelb und durch Wasser fast vollständig in Salzsäure und die Base zerlegt.

Das chlorwasserstoffsaure Betanitranilin bildet mit Platinchlorid zwei verschiedene Verbindungen. Die erste wird erhalten, indem man concentrirte Lösungen von chlorwasserstoffsaurem Betanitranilin und Platinchlorid mischt, den gebildeten gelben Niederschlag auf einen Glastrichter sammelt, die Mutterlauge abtropfen lässt und ihn erst mit einer alkoholischen Auflösung von Betanitranilin und zuletzt mit Aether wäscht. Dieses Doppelsalz krystallisirt aus Alkohol in feinen sternförmig gruppirten Nadeln, die sich ohne Zersetzung weit über 100° C. erhitzen lassen, stärker erhitzt aber mit schwacher Detonation abbrennen.

Versucht man diese Verbindung mit einer Mischung von Alkohol und Aether auszuwaschen, so wird sie zersetzt und es bleibt die schwerlösliche zweite Verbindung zurück.

Dieses Salz wird von den Alkalien theilweise mit rother Farbe gelöst, während ein anderer Theil als ziegelrothes Pulver zurückbleibt. Das Pulver löst sich in Wasser und Alkohol mit rother Farbe.

Oxalsaures Betanitranilin krystallisirt in feinen Nadeln und 3lättern, ist schwer löslich in Wasser.

Salpetersaures Betanitranilin krystallisirt in glänzenden lanen rechtwinklig abgeschnittenen Prismen und wird durch Wasser zeretzt.

Schwefelsaures Betanitranilin schiesst aus der Lösung des etanitranilins in verdünnter Schwefelsäure in grossen glänzenden lättern an, die sauer schmecken und von Wasser zersetzt werden.

Weinsaures Betanitranilin bildet gelbe Nadeln, die Löang wird durch Kali nicht gefällt, sondern roth gefärbt.

Abkömmlinge des Alphanitranilins.

Wie wir im Vorhergehenden gesehen, bildet sich durch die redurende Einwirkung des Schwefelammoniums oder Schwefelwasserstoffs af Binitrobenzol das Alphanitranilin und zwar ist dieses unter gewisn günstigen Bedingungen das einzige Product der Zersetzung. Wird ber die Einwirkung des Schwefelammoniums in etwas modificirt oder er Wasserstoff im *status nascens* in Anwendung gebracht, so treten erschiedene andere Producte auf, die ihrer Zusammensetzung nach in aniger Beziehung zu dem Alphanitranilin stehen und als Derivate deselben zu betrachten sind.

Man kennt bis jetzt wenigstens drei verschiedene Verbindungen, die uf diese Weise aus dem Alphanitranilin oder Binitrobenzol entstehen. Es sind dies:

das Azophenylamin,
das Nithialin,
das Nitrosophenylin.

Azophenylamin: $C_{12}H_8N_2$ **(Zinin).** $\left.\begin{matrix}(C_{12}H_4)''\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2$ (?). **Semienzidam.**

Destillirt man eine mit Schwefelammonium gesättigte Lösung von initrobenzol, so erhält man einen Rückstand, der viel freien Schwefel, owie eine harzähnliche, braungelbe, in Wasser unlösliche Substanz nthält. Diese Substanz ist das Azophenylamin. Aus der Lösung in iedendem Alkohol oder Aether setzt es sich beim Erkalten unter Abchluss der Luft in gelben Flocken ab, die in siedendem Wasser zu iner bräunlichen zähen Masse schmelzen, und besonders im feuchten ustande an der Luft schnell grün werden; ihre Lösung wird an der uft gleichfalls dunkler und setzt ein grünliches Pulver ab.

Das Azophenylamin bildet mit Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure gelbe, leicht veränderliche, in Wasser, Alkohol und Aether fast nlösliche Salze, welche kaum untersucht sind.

Nithialin: $C_{12}H_8NS_4O$ (?) **(Arppe).** Wie das Azophenylamin, o wird auch das Nithialin durch fortgesetzte Einwirkung von Schwefelmmonium auf Alphanitranilin oder Binitrobenzol gebildet und zwar cheint in diesem Falle die Umwandlung auch ohne Anwendung von Värme vor sich zu gehen.

Zur Darstellung dieser Verbindung lässt man die Lösung von Alhanitranilin, mit Schwefelammonium gesättigt, längere Zeit in einer erschlossenen Flasche stehen und dampft nach beendigter Einwirkung ie Lösung bei gelinder Wärme ab, wobei sich Nithialin gemengt mit

Schwefel und einer harzartigen, in warmem Alkohol löslichen Substanz (Azophenylamin?) abscheidet. Durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff, dann mit Alkohol und endlich mit Wasser erhält man das Nithialin im reinen Zustande. Auch durch Auflösen der rohen Substanz in Schwefelsäure, Filtriren durch Asbest und Eingiessen in Wasser, wobei sich das reine Nithialin ausscheidet, lässt sich derselbe Zweck erreichen.

Das Nithialin ist ein gelbes glanzloses amorphes Pulver, in Wasser, Aether und Chloroform fast gänzlich unlöslich, in Alkohol nur schwer löslich; es zersetzt sich noch nicht bei 150° C., aber schnell bei 200° C. Angezündet brennt es mit Flamme unter Hinterlassung einer schwer verbrennlichen Kohle und Entwickelung von schwefliger Säure. Die Lösung in Salzsäure giebt mit Platinchlorid einen rothbraunen Niederschlag, der sich bald schwärzt und 40 Proc. Platin enthält. Concentrirte kochende Kalilauge löst und zersetzt das Nithialin. Chlorwasserstoffsäure fällt aus der gebildeten Lösung einen gelben, in überschüssiger Säure löslichen Körper. Ammoniak schlägt aus der chlorwasserstoffsauren Lösung wieder denselben Körper nieder, der am Licht sich leicht zersetzt und grün wird.

Nitrosophenylin (Church u. Perkin). Formel: $C_{12}H_6N_2O_2$ (?).

Vielleicht $C_{12}\begin{pmatrix} H_4 \\ NO_2 \end{pmatrix}, H_2N = \left.\begin{matrix} C_{12}\begin{pmatrix} H_4 \\ NO_2 \end{pmatrix} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ (?). Es entsteht, wenn Wasserstoff im *status nascens* auf Binitrobenzol oder Alphanitranilin einwirkt.

Zur Darstellung dieses Körpers wird in eine concentrirte alkoholische Lösung von Binitrobenzol metallisches Zink am besten in der Form eines langen Streifens gebracht und dann tropfenweise concentrirte Salzsäure zugesetzt. Die anfangs heftige Gasentwickelung nimmt nach kurzer Zeit ab und hört fast ganz auf, indem sich gleichzeitig die Flüssigkeit in der Umgebung des Zinks dunkelcarmoisinroth färbt, welche Färbung immer mehr zunimmt, bis endlich das Binitrobenzol vollständig zersetzt ist, was man leicht dadurch erkennt, dass man einen Tropfen der Lösung in Wasser fallen lässt, welcher sich ohne Trübung löst, wenn die Umwandlung vollendet ist. Es ist von Wichtigkeit, diesen Zeitpunkt nicht zu überschreiten, da fortgesetzte Einwirkung des Wasserstoffs den gebildeten Körper weiter zersetzt. Ebenso hat man zu verhüten, dass die Lösung während der Einwirkung des Wasserstoffs zu warm wird. Ist die Zersetzung vollendet, so hat man sogleich das übrige metallische Zink zu entfernen und die Lösung mittelst eines Alkalis zu neutralisiren. Der gebildete dunkelrothe Niederschlag wird auf ein Filter gebracht, mit Wasser gewaschen und durch Alkohol ausgezogen. Die dunkelrothe alkoholische Lösung hinterlässt, auf dem Wasserbad eingedampft, den neuen Körper in vollkommener Reinheit.

Das Nitrosophenylin bleibt beim Verdampfen des Alkohols als ein glänzend schwarzer, amorpher, spröder Rückstand, der sich von den Wänden des Gefässes leicht ablösen lässt. Im reinen Zustande kann es bis über 100° C. ohne Zersetzung erhitzt werden; es ist jedoch nicht ohne Zersetzung flüchtig. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt es und entwickelt weisse Dämpfe, indem ein voluminöser kohliger Rückstand bleibt. Es ist fast unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alko-

ol und Säuren. Mit Natron-Kalk erhitzt, zersetzt es sich und entwickelt mmoniak und Anilin. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure und verdünnte alpetersäure oder Schwefelsäure lösen das Nitrosophenylin mit prachtoller carmoisinrother Farbe, aus welchen Lösungen Alkalien das Ni·osophenylin theilweise als braungelbe Flocken wieder niederschlagen. Varme Salpetersäure und rauchende Schwefelsäure zerstören das Ni·osophenylin vollständig, ebenso zersetzt sich die chlorwasserstoffsaure ösung, wenn der Luft ausgesetzt, nach einiger Zeit, indem sich eine ummiartige Masse abscheidet.

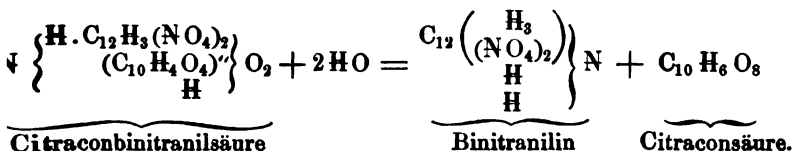
Es ist bis jetzt nicht gelungen, bestimmte Verbindungen des Ni·osophenylins mit Säuren darzustellen; der basische Charakter desselen ist daher noch zweifelhaft.

Binitranilin.

Dinitrophenylamin. $C_{12}H_5 . (NO_4)_2 N = \left. \begin{matrix} C_{12} \left(\begin{matrix} H_3 \\ (NO_4)_2 \end{matrix} \right) \\ H \\ H \end{matrix} \right\} N$ (Gottieb).

Organische Salzbase, gebildet durch Einwirkung von kohlensauren Alkalien auf Citraconbinitranil und Citraconbinitranilsäure (S. 1079).

$$\underbrace{\left. \begin{matrix} C_{12}H_3 . (NO_4)_2 \\ (C_{10}H_4O_4)'' \end{matrix} \right\} N}_{\text{Citraconbinitranil}} + 2\,HO = \underbrace{N \left\{ \begin{matrix} H . C_{12}H_3(NO_4)_2 \\ (C_{10}H_4O_4)'' \\ H \end{matrix} \right\} O_2}_{\text{Citraconbinitranilsäure}};$$



Trägt man in eine siedende verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron Citraconbinitranil (s. d. w. u.) ein, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgelb, es entweicht Kohlensäure und Binitranilin scheidet sich theilweise sogleich als ein schweres gelbes krystallinisches Pulver ab, während citraconsaures Natron in der Flüssigkeit gelöst bleibt.

Hat man das Kochen nicht lange genug fortgesetzt, so enthält die Lösung auch Citraconbinitranilsäure.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt, bildet es kleine unregelmässige blätterige Krystalle, aus einer Lösung in einer Mischung von Aether und Alkohol erhält man es in grösseren, deutlichen tafelförmigen monoklinometrischen Krystallen, deren schmale Seitenflächen bläulich schimmern. Das Binitranilin ist geruchlos, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem Wasser leicht löslich. Es verhält sich völlig indifferent, so dass der basische Charakter des Anilins durch Substituirung von 2 Aeq. Untersalpetersäure an die Stelle von 2 Aeq. Wasserstoff ganz aufgehoben erscheint. Es schmilzt bei 185° C. und bildet dabei gelbe, sich zu einem hellgelben Sublimat verdichtende Dämpfe; die geschmolzene Substanz erstarrt nach dem Erkalten zu einer krystallinischen dunkelgelben Masse. Bei ra-

schem Erhitzen in einer Glasröhre treten Schwärzung und leichtes Verpuffen ein.

Abkömmlinge des Binitranilins.

Nitrazophenylamin.

Formel: $C_{12}H_7N_3O_4$; vielleicht $= \left.\begin{matrix}\left[C_{12}\left(\begin{matrix}H_3\\NO_4\end{matrix}\right)\right]''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\} N_2$ (?), (Gottlieb[1]).

Wird Binitranilin etwa zwei Stunden lang mit einem grossen Ueberschuss von Schwefelammonium gekocht, so wird es vollkommen zersetzt; die Flüssigkeit färbt sich sogleich dunkelroth, die Krystalle des Binitranilins verschwinden und an ihrer Stelle zeigen sich nach kurzer Zeit feine glänzende, dunkelrothe Nadeln von Nitrazophenylamin. Um dieses zu reinigen, stellt man das oxalsaure oder chlorwasserstoffsaure Salz dar und krystallisirt dieses mehrmals um, die Base wird dann aus der heissen Lösung des Salzes durch Ammoniak gefällt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen Krystallen erhalten.

Das Nitrazophenylamin krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in feinen, langen, zu Gruppen vereinigten Nadeln, welche in der Flüssigkeit dunkelroth, trocken lichtroth erscheinen und deren breitere Flächen einen goldgelben Schimmer zeigen. Aus gesättigteren Lösungen seiner Salze mit Ammoniak gefällt, erscheint das Nitrazophenylamin als ziegelrothes mattes Pulver; verdünnte Lösungen scheiden unter diesen Umständen rothgelbe glänzende Schuppen ab. Auch in Wasser und Aether löst es sich ziemlich leicht, aus ersterem krystallisirt es in deutlichen Nadeln, bei denen man an einigen Flächen auch einen blauen Reflex wahrnimmt. Alle concentrirte Lösungen sind dunkelroth gefärbt. In höherer Temperatur schmilzt es und verflüchtigt sich, wie es scheint, grösstentheils unverändert, an den Gefässwänden einen feinen wolligen Krystallanflug bildend. Rasches Erhitzen bewirkt schwache Verpuffung, unter Rücklassung einer kohligen Masse. Es ist eine schwache Base, und alle seine Salze werden schon durch Wasser theilweise in freie Säure und Base oder vielleicht eine basische Verbindung zerlegt, so dass man zu ihrer Darstellung einen Ueberschuss von Säure anwenden muss. Alkohol wirkt in ähnlicher Weise wie Wasser.

Chlorwasserstoffsaures Nitrazophenylamin: $C_{12}H_7N_3O_4 \cdot HCl + 2HO$. Löst man das rohe Nitrazophenylamin in kochender Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich beim Erkalten zuerst ein mit diesem gleichzeitig gebildeter und theilweise in Lösung gegangener schmutzig grüner, krystallinischer Körper aus. Das nachher ausgeschiedene, mehrmals mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure umkrystallisirte Salz bildet gelbbraune Nadeln, aus verdünnten Lösungen angeschossen, deutlichere dunkel gefärbte rhombische Prismen, die im reflectirten Lichte auf einzelnen Flächen blau, bei schwächerem zerstreutem Lichte dunkelbraun, und beim Durchsehen durch eine dickere Schicht intensiv roth erscheinen; die sauren Lösungen des Salzes sind braungrün. Ueber Schwefelsäure wird es wasserfrei und lichtbraun; bei 100° C. entweicht auch Chlorwasserstoffsäure.

Ein Doppelsalz des chlorwasserstoffsauren Nitrazophe-

---

[1]) Gottlieb nannte diesen Körper zuerst unrichtigerweise Azophenylamin.

ylamins mit Platinchlorid lässt sich nicht darstellen, da sich aus der Lösung beider Salze das Platin allmälig metallisch ausscheidet.

Cyanplatinsaures Nitrazophenylamin: $2(C_{12}H_7N_3O_4 . HCy + PtCy) + 5HO$. Wird eine wässerige Lösung von Magnesiumplatincyanür in der Siedhitze mit krystallisirtem chlorwasserstoffsauren Nitrazophenylamin versetzt, so löst sich dieses unter Zurücklassung eines geringen dunkel gefärbten Rückstandes, und aus dem erhaltenen Filtrat scheidet sich ein Doppelsalz von cyanwasserstoffsaurem Nitrazophenylamin mit Platincyanür gemengt mit freier Base aus; letztere tritt in Folge einer secundären Zersetzung der Platinverbindung auf, welche durch Wasser theilweise in freie Base und Platincyanwasserstoff zersetzt wird, so dass man dieses Salz nicht wohl durch Umkrystallisiren reinigen kann. Durch Zusatz von etwas verdünnter Chlorwasserstoffsäure zu der krystallisirenden Flüssigkeit erhält man die freie Base in Lösung, und erhält so das reine Doppelsalz in langen, stark glänzenden lichtbraunen Prismen, die bei 112° C. alles Krystallwasser verlieren.

Oxalsaures Nitrazophenylamin: $2(C_{12}H_7N_3O_4, HO) . C_4O_6$. Krystallisirt leicht in gelben Nadeln aus der überschüssige Oxalsäure enthaltenden braungrünen Lösung. Aus verdünnteren Lösungen scheidet es sich in langen braungelben Prismen ab, welche in gewisser Richtung das Licht blau reflectiren. Diese Verbindung löst sich wenig in kaltem Wasser, und enthält kein Krystallwasser.

Salpetersaures Nitrazophenylamin: $C_{12}H_7N_3O_4, HO . NO_5$. Löst man die Base in warmer verdünnter Salpetersäure, so scheiden sich beim Erkalten nur missfarbige Flocken aus und die Base scheint allmälig zersetzt zu werden. Wird dagegen die Base mit Wasser befeuchtet und mit verdünnter Salpetersäure angerührt, so erstarrt das Ganze zu einem Brei von grün, gelb und bläulich schillernden Blättchen, die das salpetersaure Salz sind.

Schwefelsaures Nitrazophenylamin, $2(C_{12}H_7N_3O_4, HO) . S_2O_6$, wird durch Auflösen der Base in warmer verdünnter Schwefelsäure gebildet; es scheidet sich beim Erkalten in grossen fettglänzenden gelblichen Schuppen aus. Dieses Salz scheint keinen Alaun zu bilden.

Das Nitrazophenylamin bildet mit Citraconsäure und mit Oxalsäure leicht Amidverbindungen, die hier zugleich angeführt werden sollen.

Citraconnitrazophenylimid, $C_{22}H_9N_3O_8$. Wird Nitrazophenylamin in einem Ueberschuss von wässeriger Citraconsäure gelöst und die Flüssigkeit im Wasserbade abgedampft, so scheidet sich diese Verbindung krystallinisch aus:



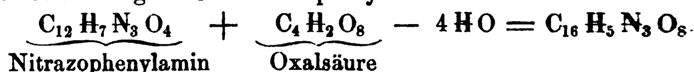
$$\underbrace{C_{12}H_7N_3O_4}_{\text{Nitrazophenylamin}} + \underbrace{C_{10}H_6O_8}_{\text{Citraconsäure}} - 4HO = C_{22}H_9N_3O_8.$$

Durch Wasser entfernt man anhängende Citraconsäure und durch verdünntes Ammoniak entzieht man eine geringe Menge einer anderen, auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zu der Lösung in langen feinen Nadeln sich abscheidenden Säure, welche wohl als Citraconnitrazophenylaminsäure zu bezeichnen ist.

Aus der Lösung in heissem Alkohol scheidet sich das Citraconnitrazophenylimid in feinen lockeren, schwefelgelben Nadeln aus. Beim Erwärmen schmelzen dieselben und zersetzen sich bei weiterem Erhitzen

rasch unter Entwickelung saurer Dämpfe und Zurücklassung einer kohligen Masse. Alkalien zerlegen dieses Imid nur langsam, und kochendes Ammoniak scheint es ohne Zersetzung zu lösen.

Oxalnitrazophenylimid, $C_{16}H_5N_3O_8$. Eine Lösung von Nitrazophenylamin in überschüssiger wässeriger Oxalsäure hinterlässt beim Eindampfen im Wasserbade einen braungrünen Rückstand, welcher sich bei längerem Erhitzen fast vollständig in Oxalnitrazophenylimid verwandelt. Wird dieser Rückstand in Wasser gelöst, zur Beseitigung einer verunreinigenden braunen Substanz wiederholt mit Thierkohle gekocht, so scheiden sich dann aus der heissen wässerigen Lösung kleine blassgelbe, körnige Krystalle aus, welche Gottlieb für die Oxalnitrazophenylaminsäure, $C_{16}H_7N_3O_{10}$, hält, die bei 100° C. allmälig zu Oxalnitrazophenylimid werden:



$$\underbrace{C_{12}H_7N_3O_4}_{\text{Nitrazophenylamin}} + \underbrace{C_4H_2O_8}_{\text{Oxalsäure}} - 4\,HO = C_{16}H_5N_3O_8.$$

Trinitranilin.

Trinitrophenylamin, Pikramid, Azotür des Pikryls und Wasserstoffs. Formel: $C_{12}H_4N_4O_{12}$, $= \left.\begin{matrix} C_{12}\begin{pmatrix} H_2 \\ (NO_4)_3 \\ H \end{pmatrix} \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Pisani).

Diese Verbindung wird gebildet durch Einwirkung von Ammoniak auf Trinitrophenylchlorür. Zur Darstellung bringt man gleiche Aequivalente Pikrinsäure und Phosphorchlorid in eine Retorte und erwärmt gelinde. Sobald die erste lebhafte Einwirkung vorüber ist und die Chlorwasserstoffsäureentwickelung aufgehört hat, nimmt man die Retorte vom Feuer und lässt erkalten. Der Inhalt der Retorte besteht aus rohem Trinitrophenylchlorür gemengt mit Phosphoroxychlorid und wird ohne vorhergehende Reinigung in einem Mörser kalt mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak zusammengerieben. Die so erhaltene Masse wird mit kochendem Wasser behandelt und filtrirt, wobei das gebildete Trinitranilin auf dem Filter zurückbleibt; es wird dann durch Auflösen in Alkohol und Umkrystallisiren gereinigt.

Das Trinitranilin krystallisirt in Blättern, welche im durchfallenden Lichte dunkelgelb erscheinen und im reflectirten einen violetten Schein zeigen. Im gepulverten Zustande ist es schön hellgelb; es ist in kaltem und heissem Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in kochendem Alkohol; in Aether löst es sich nur sehr wenig. Durch Kalilauge wird es beim Erwärmen zersetzt, indem Ammoniak entweicht und pikrinsaures Kali gebildet wird. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das Trinitranilin wesentlich von dem Nitranilin und Binitranilin, welche durch Alkalien nicht zersetzt werden. In der Hitze zersetzt es sich unter Detonation und Entwickelung salpetriger Dämpfe mit Hinterlassung eines kohligen Rückstandes.

Anhang.

Cyananilin.

Organische Salzbase. Formel: $C_{14}H_7N_2 = Cy, C_{12}H_7N$, von Hofmann entdeckt. Ein basisches Substitutionsproduct des Anilins,

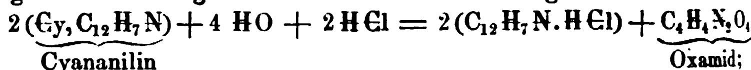
worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Cyan vertreten ist, hat bis jetzt für sich noch nicht erhalten werden können. Cyan und Anilin vereinigen sich vielmehr ohne Wasserstoffausscheidung zu einer neuen Basis von obiger Zusammensetzung.

Wird eine alkoholische Lösung von Anilin (1 Thl. Anilin und 5 bis 6 Thle. Weingeist) mit Cyangas gesättigt, so hat sich im Verlauf von 12 Stunden ein krystallinischer Absatz gebildet, und der Geruch des Cyans dem der Blausäure Platz gemacht. Der krystallinische Absatz ist ein Gemenge mehrerer Verbindungen. Er wird ein oder zwei Mal mit Alkohol gewaschen und dann in verdünnter Schwefelsäure gelöst, welche je nach der Dauer der Einwirkung des Cyangases eine kleinere oder grössere Menge eines rothen krystallinischen Pulvers zurücklässt. Die schwefelsaure Lösung liefert beim Sättigen mit Ammoniak einen schwach gelben, mehlartigen Niederschlag, welcher sich nach dem Auswaschen durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in farblose Krystallschuppen von reinem Cyananilin verwandelt.

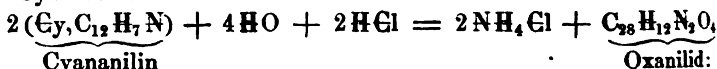
Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Cyananilin in farblosen, geruch- und geschmacklosen dünnen Krystallblättern, welche den Glanz des metallischen Silbers besitzen. Die geringe Löslichkeit derselben verhindert die Bildung grösserer, regelmässiger Krystalle. Eben so schwer löslich, wie in Alkohol, ist das Cyananilin in Aether, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff, Benzol, fetten und ätherischen Oelen. In Wasser ist es ganz unlöslich. Die Base ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Beim Erwärmen schmilzt sie zwischen 210° und 220° C. zu einem gelben Oele, welches beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Die geschmolzene Masse ist schwerer als Wasser, während die Krystalle auf Wasser schwimmen. Erhitzt man einige Grade über den Schmelzpunkt, so erfolgt eine vollkommene Zersetzung, die Masse bräunt sich und verkohlt, während Anilin und Cyanammonium entweichen, welche mechanisch einige feine Krystalle von Cyananilin mit überreissen. Eben so wenig als für sich, lässt sich die Base in einem Strome Wasserdampf verflüchtigen. Die Lösungen des Cyananilins sind vollkommen neutral. Die dem Anilin eigenthümlichen Reactionen, welche auch noch der abgeleiteten Chlor- und Brombase angehören, sind in dem Cyananilin nicht mehr wahrnehmbar. Fichtenholz nimmt keine gelbe Farbe in den sauren Lösungen der Base an; eben so sind unterchlorigsaurer Kalk und verdünnte Chromsäurelösung ohne Einwirkung.

Von den Zersetzungen des Cyananilins ist bis jetzt nur die Einwirkung der Säuren gründlich untersucht worden. Wird eine Lösung von Cyananilin in verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure einige Zeit erwärmt, so schlägt sich auf Zusatz von Kali oder Ammoniak kein Cyananilin mehr nieder; statt dessen scheidet sich Anilin ab, und es entwickelt sich Ammoniak. Neben Anilin und Ammoniak treten noch drei andere Körper als Zersetzungsproducte des Cyananilins durch Säuren auf, nämlich Oxamid, Oxanilid (S. 1090) und Oxamid-Oxanilid (S. 1091). Man erhält diese drei Substanzen, wenn man die chlorwasserstoffsaure Lösung des Cyananilins auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, in Gestalt eines weissen Krystallgemenges, welches sich nur mit Schwierigkeit scheiden lässt. Durch Behandlung der Krystallmasse mit siedendem Wasser bleibt Oxanilid zurück, welches aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirt werden muss. Die

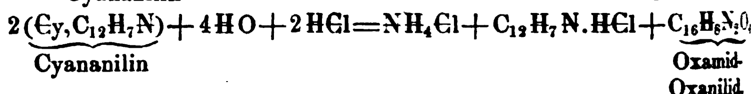
wässerige Lösung zur Trockne verdampft und mit Alkohol behandelt lässt Oxamid zurück, während sich Oxamid-Oxanilid auflöst. Die folgenden Gleichungen veranschaulichen die Bildung dieser Substanzen:



$$2(\underbrace{Cy, C_{12}H_7N}_{\text{Cyananilin}}) + 4\,HO + 2\,HCl = 2(C_{12}H_7N.HCl) + \underbrace{C_4H_4N_2O_4}_{\text{Oxamid;}}$$

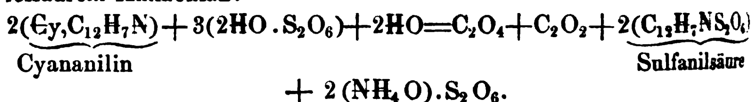


$$2(\underbrace{Cy, C_{12}H_7N}_{\text{Cyananilin}}) + 4\,HO + 2\,HCl = 2\,NH_4Cl + \underbrace{C_{28}H_{12}N_2O_4}_{\text{Oxanilid:}}$$



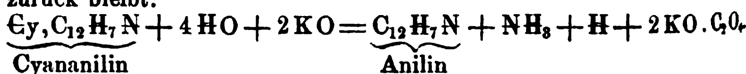
$$2(\underbrace{Cy, C_{12}H_7N}_{\text{Cyananilin}}) + 4\,HO + 2\,HCl = NH_4Cl + C_{12}H_7N.HCl + \underbrace{C_{16}H_8N_2O_4}_{\text{Oxamid-Oxanilid}}$$

Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure verwandelt sich das Cyananilin unter Entwickelung von gleichen Volumen Kohlensäure und Kohlenoxyd in ein Gemenge von Sulfanilsäure (S. 1113) und schwefelsaurem Ammoniak:



$$2(\underbrace{Cy, C_{12}H_7N}_{\text{Cyananilin}}) + 3(2\,HO.S_2O_6) + 2\,HO = C_2O_4 + C_2O_2 + 2(\underbrace{C_{12}H_7NS_2O_6}_{\text{Sulfanilsäure}})$$
$$+ 2(NH_4O).S_2O_6.$$

Beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt sich Ammoniak und Anilin. Gleichzeitig entweicht Wasserstoff, während kohlensaures Kali zurück bleibt:



$$\underbrace{Cy, C_{12}H_7N}_{\text{Cyananilin}} + 4\,HO + 2\,KO = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + NH_3 + H + 2\,KO.C_2O_4$$

Durch die Einwirkung des **Broms** im Ueberschuss auf Cyananilin entsteht neben anderen Producten Tribromanilin (S. 1023).

Cyananilinsalze. Die Darstellung der Salze des Cyananilins bietet einige Schwierigkeiten. Die Base erleidet nämlich durch längere Berührung mit Säuren eine eigenthümliche Veränderung, indem sich das Cyan, seiner Neigung gemäss, mit den Elementen des Wassers umsetzt und Anilin frei wird. Die Constitution der Cyananilinsalze ist die der Salze des Anilins. Sie sind in der That Anilinsalze, denen sich einfach die Elemente des Cyans zugesellt haben. Indessen gelingt es nicht, ein Cyananilinsalz durch Einwirkung von Cyangas auf die alkoholische Lösung eines Anilinsalzes zu erhalten. Salpetersaures Anilin wird unter diesen Umständen nicht verändert, während eine Alkohollösung des chlorwasserstoffsauren Salzes dadurch eine Reihe eigenthümlicher Veränderungen erleidet.

Bromwasserstoffsaures Cyananilin, $Cy, C_{12}H_7N.HBr$, gleicht in jeder Beziehung dem chlorwasserstoffsauren Salze.

Chlorwasserstoffsaures Cyananilin: $Cy, C_{12}H_7N.HCl$. Das Cyananilin ist beinahe unlöslich in concentrirter Chlorwasserstoffsäure; in verdünnter löst es sich mit Leichtigkeit, allein aus dieser Lösung kann das chlorwasserstoffsaure Salz durch Abdampfen nicht erhalten werden. Die Krystalle, welche nach dem Abdampfen verdünnter Lösungen sich absetzen, enthalten kein Cyananilin mehr, sie sind ein Gemenge verschiedener oben erwähnter Zersetzungsproducte, denen, war die Lösung nicht verdünnt, Spuren von Cyananilin beigemengt sein können, und unter welchen stets Anilocyansäure (S. 1077) durch ihren höchst eigenthümlichen Geruch leicht kenntlich auftritt. Das chlorwasserstoffsaure

Salz lässt sich aber leicht auf folgende Weise darstellen: Man löst Cyananilin in siedender, verdünnter Chlorwasserstoffsäure und versetzt die heiss filtrirte gelbe Lösung mit dem gleichen Volumen rauchender Chlorwasserstoffsäure, worauf die Flüssigkeit sich wieder entfärbt und nach wenigen Augenblicken eine reichliche Menge farbloser Krystalle absetzt. Diese Krystalle, einige Male mit Chlorwasserstoffsäure, dann mit Aether gewaschen, stellen das Salz im Zustande der Reinheit dar. Es ist löslich in Wasser und Alkohol und kann nur mit beträchtlichem Verluste aus diesen Flüssigkeiten umkrystallisirt werden. Die wässerige Lösung hat einen sehr süssen Geschmack und wird von Chlorwasserstoffsäure so vollkommen niedergeschlagen, dass das Filtrat kaum von Kali gefällt wird. Wird die Lösung dieses Salzes mit Anilinwasser versetzt, so scheidet sich sogleich das Cyananilin ab, ein Beweis, dass die basischen Eigenschaften des Anilins durch den Eintritt des Cyans geschwächt worden sind. Trocken lässt sich das chlorwasserstoffsaure Salz ohne Veränderung aufbewahren, allein bei Gegenwart von Feuchtigkeit zersetzt es sich schnell; es wird unlöslich im Wasser und ist zum grossen Theil in andere Körper verwandelt.

Chlorwasserstoff-Cyananilin-Goldchlorid, $Cy, C_{12}H_7N . HCl + AuCl_3$, wird als orangegelber Niederschlag erhalten, wenn man eine alkoholische oder chlorwasserstoffsaure Lösung von Cyananilin mit Goldchlorid fällt. In letzterem Falle darf die Lösung keinen grossen Ueberschuss von freier Säure enthalten. Die Goldverbindung ist löslich in Aether; beim Abdampfen dieser Lösung erhält man aber meist ein Gemenge von Cyananilin-Goldchlorid, Anilin-Goldchlorid und Ammonium-Goldchlorid neben andern Producten.

Chlorwasserstoff-Cyananilin-Platinchlorid: $Cy, C_{12}H_7N . HCl + PtCl_2$. Eine verdünnte Lösung von chlorwasserstoffsaurem Cyananilin wird von Platinchlorid nicht gefällt. Vermischt man aber eine siedend gesättigte Auflösung von Cyananilin in ziemlich starker Chlorwasserstoffsäure mit einer concentrirten Platinlösung, so erhält man beim Erkalten eine schöne Krystallisation orangegelber Nadeln, welche nur mit Aether gewaschen zu werden brauchen. Diese Nadeln sind löslich in Wasser und Alkohol, allein sie lassen sich aus diesen Flüssigkeiten nicht umkrystallisiren. Die Lösung dieses Salzes zersetzt sich eben so leicht, wie die der einfachen Cyananilinsalze. Neben andern Producten (s. o. Zersetzungen des Cyananilins durch Säuren) bildet sich Anilin-Platinchlorid und Ammonium-Platinchlorid.

Jodwasserstoffsaures Cyananilin gleicht den beiden vorhergehenden Salzen, wird aber in Berührung mit der Luft schon nach einigen Augenblicken unter Abscheidung von Jod zerlegt.

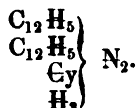
Salpetersaures Cyananilin: $Cy, C_{12}H_7N, HO . NO_5$. Das Cyananilin löst sich leicht in siedender verdünnter Salpetersäure, beim Abkühlen schiesst das salpetersaure Salz in langen weissen Nadeln an, welche man, ohne Zersetzung befürchten zu müssen, aus siedendem Wasser umkrystallisiren kann. Dieses Salz ist wenig löslich in kaltem Wasser, noch weniger in Alkohol und Aether.

Melanilin.

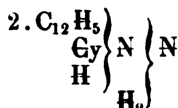
Organische Salzbase, von Hofmann entdeckt.

Formel: $C_{26}H_{13}N_3 = C_{12}H_7N, \left.\begin{matrix}C_{12}H_6\\Cy\end{matrix}\right\}N$.

Das Melanilin kann als eine gepaarte Base angesehen werden, worin sich 1 Aeq. Anilin mit 1 Aeq. Cyananilid vereinigt hat, eine Vorstellungsweise, welche in der obigen Formel angedeutet ist. Es lässt sich von zwei Aeq. Ammoniak ableiten, wie folgende Formel zeigt:

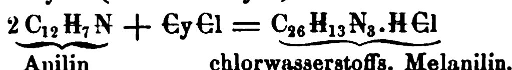


Und wenn man die Theorie der Ammoniakeinschachtelung gelten lassen will, so könnte man die Constitution des Melanilins durch die Formel:



darstellen, welche das Verhalten dieses Körpers in mehrfacher Beziehung veranschaulicht. — Der Name Melanilin ist von Melamin hergeleitet, mit dem diese Anilinbase eine gewisse Analogie darbietet.

Das Melanilin entsteht durch Einwirkung von wasserfreiem gasförmigen Chlorcyan (auch Bromcyan) auf wasserfreies Anilin:



Es entsteht auch durch Erhitzen von gleichen Aequivalenten chlorwasserstoffsauren Anilins und Cyananilids in alkoholischer Lösung, wodurch Krystalle von chlorwasserstoffsaurem Melanilin gebildet werden, aus denen Ammoniak das Melanilin krystallinisch ausscheidet (Cahours u. Cloëz).

Man leitet Chlorcyangas[1]) (aus Cyanquecksilber dargestellt und mit Chlorcalcium getrocknet) in wasserfreies Anilin; sogleich giebt sich durch beträchtliche Temperaturerhöhung eine lebhafte Reaction zu erkennen, das Gas wird begierig verschluckt, die Flüssigkeit nimmt eine dunkle Färbung an und verdickt sich nach und nach zu einer krystallinischen Masse (chlorwasserstoffsaures Anilin), deren zunehmende Consistenz dem Gase bald den Weg versperrt, weshalb man sie durch Erwärmen eine Zeit lang geschmolzen erhalten muss, um die Einwirkung des Gases zu vollenden. Lässt man, wenn kein Gas mehr absorbirt wird, erkalten, so findet man jede Spur von krystallinischer Structur verschwunden; das Anilin hat sich in eine feste, durchsichtige, schwach braune Substanz verwandelt, welche sehr hartnäckig an den Wänden des Gefässes anklebt. Diese harzige Masse, welche fast ganz aus chlorwasserstoffsaurem Melanilin besteht, löst sich, wenn die Behandlung lange genug fortgesetzt worden ist, beinahe vollständig in Wasser. In der Regel bleiben einige braune, in Säuren unlösliche Oeltropfen (Cyananilid?) auf dem Filter zurück; die Lösung wird durch Sieden und durch Zusatz von ein wenig Chlorwasserstoffsäure beschleunigt. Ammoniak, oder besser Kalilösung, scheidet aus der filtrirten Flüssigkeit eine blendend weisse,

---

[1]) Um bei diesem Versuche den Contact des auf die Dauer unerträglichen Chlorcyangases zu vermeiden, lässt man am besten das Gas vermittelst eines Aspirators langsam durch das zu sättigende Anilin saugen, indem der Luft durch eine fein ausgezogene Röhre Eintritt in die mit dem Gase gefüllte Flasche gestattet wird.

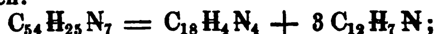
zähe Substanz, welche nach einigen Augenblicken krystallinisch erstarrt. War die Einwirkung des Chlorcyans unvollkommen, so erfolgt dieses Festwerden nur allmälig, indem der ausgeschiedenen Base unverändertes Anilin beigemischt ist. Um das auf diese Weise erhaltene rohe Melanilin zu reinigen, wird es mit kaltem Wasser gewaschen und nach der Entfernung des Chlorkaliums aus einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und Alkohol ein bis zwei Mal umkrystallisirt. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt die Base in weissen Platten von vollkommner Reinheit.

Wendet man bei der Darstellung des Melanilins nicht völlig entwässertes Anilin oder unvollkommen getrocknetes Chlorcyan an, so bildet sich neben dem Melanilin noch ein anderes indifferentes Zersetzungsproduct, Carbamid-Carbanilid (Carbamid-Anilocarbamid) (S. 1086), welches indess bei der Ausfällung des Melanilins mittelst Kali oder Ammoniak in der Mutterlauge bleibt. Durch die Einwirkung einer wässerigen Lösung von Chlorcyan (wie man sie z. B. durch Einleiten von Chlor in wässerige Blausäure erhält) auf Anilin, bilden sich nur sehr geringe Mengen von Melanilin, während der andere Körper als Hauptproduct auftritt.

Das Melanilin stellt im Zustande der Reinheit weisse, harte, zerreibliche Krystallblättchen dar, welche, feucht der Luft ausgesetzt, leicht einen Stich ins Röthliche erhalten. Die Krystalle sind vollkommen geruchlos, haben aber, besonders in alkoholischer Lösung, einen bitteren Geschmack, der eine Zeitlang haftet. Sie schmelzen bei etwa 120° bis 130° C. zu einem schwach gefärbten Oele, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt; erhitzt man sie aber bis 140° bis 150° C., so tritt eine Zersetzung ein, indem farbloses Anilin überdestillirt, während eine durchsichtige, schwach braun gefärbte amorphe Masse in der Retorte zurückbleibt. Die Krystalle schwimmen auf Wasser, aber in geschmolzenem Zustande sinkt die Base unter. Das Melanilin ist nur wenig löslich in kaltem Wasser, in siedendem löst sich eine etwas grössere Menge, welche beim Erkalten in kleinen Blättchen herauskrystallisirt. Aether und Alkohol lösen die Base leicht, eben so Methyloxydhydrat, Aceton, Schwefelkohlenstoff, fette und ätherische Oele. Aus einer siedenden Mischung von Wasser und Alkohol, in welcher letzterer vorwaltet, krystallisirt das Melanilin am schönsten. Es setzt sich nämlich beim langsamen Erkalten in dünnen, breiten Nadeln ab. Das Melanilin hat kaum eine Reaction auf Pflanzenfarben. Curcumapapier wird nicht verändert und nur empfindlichstes Lackmuspapier wird schwach gebläut. Die Lösungen seiner Salze ertheilen dem Fichtenholze eine gelbe Farbe; sie erleiden durch Chromsäure nicht die eigenthümliche Veränderung, welche die Anilinsalze charakterisirt. Man kann eine Melanilinlösung mit verdünnter Chromsäure zum Sieden erhitzen, ohne dass eine bemerkliche Reaction erfolgt; erst bei fortgesetztem Erhitzen zerfällt die Base nach und nach in andere Producte. Auch mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Kalk entsteht keine violette Färbung wie beim Anilin.

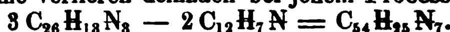
Durch die Einwirkung der Wärme wird das Melanilin in eine harzartige Masse verwandelt, während sich Anilin, und beim stärkeren Erhitzen auch Ammoniak entwickelt. Der Rückstand hat je nach der Temperatur bei der Darstellung eine verschiedene Zusammensetzung. Lässt man dieselbe nicht über 170° C. steigen, so entwickelt sich nur wenig Ammoniak, die Bildung einer kleinen Menge lässt sich indessen

kaum vermeiden. Der Rückstand ist alsdann eine lichtgelbe, harzige, spröde Masse, welche in Wasser unlöslich ist und sich in Alkohol schwierig zu einer langsam filtrirenden Flüssigkeit löst. Sie wird auch von concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, — aus dieser Lösung schlägt Wasser weisse Flocken nieder, welche aber von der ursprünglichen Verbindung verschieden zu sein scheinen. Die Analyse des Rückstands und die Bestimmung des Verlustes, welchen das Melanilin beim Erhitzen erleidet, führten zu der Formel $C_{54}H_{25}N_7$, obwohl die Analysen gewisse Abweichungen zeigen, die indessen von der nicht zu vermeidenden Ammoniakentwickelung herrühren mögen. Hiernach liesse sich der Melanilin-Rückstand als eine Verbindung von Anilin-Mellan mit 3 Aeq. Anilin betrachten:



$$C_{54}H_{25}N_7 = C_{18}H_4N_4 + 3\,C_{12}H_7N;$$

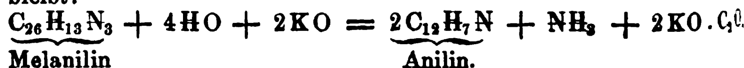
3 Melanilinatome verlieren demnach bei jenem Process 2 Aeq. Anilin:



$$3\,C_{26}H_{13}N_3 - 2\,C_{12}H_7N = C_{54}H_{25}N_7.$$

Diese Betrachtungsweise der Umwandlung des Melanilins wird durch das Verhalten des Melams (s. d.) und des Chlorcyananilids (S. 1066) in der Wärme unterstützt (s. auch Bicyanomelanilin S. 1049).

Behandlung mit Chlorwasser verwandelt das Melanilin in chlorwasserstoffsaures Bichloromelanilin (S. 1049), ein Ueberschuss erzeugt indifferente harzartige Körper, welche noch nicht analysirt worden sind. — Mit einer geringen Menge Brom bildet sich bromwasserstoffsaures Bibromomelanilin (S. 1048); durch einen Ueberschuss entstehen indifferente harzartige, Brom enthaltende Körper. — Jod erzeugt keine jodirte Base. Mit einem Ueberschuss von Jod behandelt, verwandelt sich das Melanilin in eine braune harzartige Materie. — Salpetersäure veranlasst, je nach der Dauer ihrer Einwirkung, die Bildung von Binitromelanilin (S. 1053), Quadrinitromelanilin (?) oder Pikrinsäure. — Durch Einleiten von Cyan auf eine Melanilinlösung bildet sich Bicyanomelanilin (S. 1049). — Concentrirte Schwefelsäure bildet mit Melanilin eine gepaarte Schwefelsäure von der merkwürdigen Zusammensetzung $C_{26}H_{13}N_3S_4O_{12}$, welche krystallisirt und mit allen Basen lösliche Salze bildet. — Beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt es Ammoniak und Anilin, während kohlensaures Kali zurückbleibt:



$$\underbrace{C_{26}H_{13}N_3}_{\text{Melanilin}} + 4\,HO + 2\,KO = \underbrace{2\,C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}} + NH_3 + 2\,KO.CO_2$$

Durch längere Behandlung mit alkoholischer Schwefelkohlenstofflösung verwandelt sich das Melanilin in Sulfocarbanilid (S. 10..) und freie Schwefelcyanwasserstoffsäure.

Melanilinsalze. Das Melanilin löst sich sehr leicht und unter schwacher Wärmeentwickelung in allen Säuren auf und bildet mit den meisten wohl krystallisirbare, farblose oder schwach geröthete Salze. Die Melanilinsalze von neutraler Zusammensetzung haben keine Reaction auf geröthetes Lackmuspapier. In ihrer Constitution sind sie denen des Ammoniaks vollkommen analog. Ihre Lösungen, welche sämmtlich einen intensiv bitteren Geschmack besitzen, werden von Ammoniak, vollständiger von Kali und Natron zerlegt, indem sich die Base als blendend weisser, schnell krystallisirender Niederschlag aussondert. Auch die kohlensauren Alkalien fällen das Melanilin unter Entwickelung von Kohlensäure. Das Melanilin steht hinsichtlich seiner basischen

Eigenschaften dem Anilin sehr nahe, seine Lösung vermag kein Anilinsalz zu zerlegen, eben so wenig aber werden die Melanilinsalze von Anilin zersetzt.

Bromwasserstoffsaures Melanilin, $C_{26}H_{13}N_3 . HBr$, ist ebenfalls ausserordentlich löslich, indessen weniger als das chlorwasserstoffsaure Salz und kann ohne Schwierigkeit in schönen, sternförmig vereinten Nadeln krystallisirt erhalten werden. In concentrirter Bromwasserstoffsäure löst es sich weniger als in Wasser.

Chlorwasserstoffsaures Melanilin, $C_{26}H_{13}N_3 . HCl$, ist von allen Melanilinsalzen das löslichste. Die Lösung der Base in Chlorwasserstoffsäure krystallisirt nicht durch freiwilliges Verdampfen an der Luft. Ueber Schwefelsäure oder im Wasserbade trocknet sie zu einem schwach gefärbten, durchsichtigen Gummi ein, welches nur sehr allmälig krystallisirt.

Chlorwasserstoff-Melanilin-Goldchlorid, $C_{26}H_{13}N_3 . HCl + AuCl_3$. Eine mässig verdünnte Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Melanilin trübt sich beim Vermischen mit Goldchlorid und setzt nach kurzer Zeit prachtvolle goldgelbe Nadeln ab. War die Lösung concentrirt, so bewirkt Goldchlorid sogleich einen reinen gelben Niederschlag. Das Salz ist schwer löslich in Wasser, etwas löslicher in Alkohol und ausserordentlich löslich in Aether. Schüttelt man den im Wasser vertheilten Niederschlag mit Aether, so erhält man eine tiefgefärbte ätherische Lösung des Salzes, welche auf dem farblosen Wasser schwimmt. Ueberlässt man eine solche Flüssigkeit freiwilliger Verdunstung, so sinkt die ätherische Lösung bei einem gewissen Concentrationsgrade in Gestalt rubinrother Oeltropfen unter und erstarrt auf dem Boden des Gefässes nach einiger Zeit zu prachtvollen vierseitigen Prismen.

Chlorwasserstoff-Melanilin-Platinchlorid, $C_{26}H_{13}N_3 . HCl + PtCl_2$. In der Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes bewirkt Zusatz von Platinchlorid einen schwach krystallinischen, blassgelben Niederschlag. Das Filtrat liefert nach einiger Zeit undeutliche orangegelbe Krystalle. Niederschlag und Krystalle haben dieselbe Zusammensetzung. Das Platinsalz löst sich in geringer Menge in siedendem Wasser, die Lösung setzt beim Abkühlen gleichfalls die gelben Krystalle ab. Es ist noch weniger löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Fluorwasserstoffsaures Melanilin bildet sich leicht beim Auflösen von Melanilin in verdünnter Fluorwasserstoffsäure. Es kann in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten werden, die aber stets eine röthliche Farbe haben. Es ist ziemlich leicht löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol.

Jodwasserstoffsaures Melanilin, $C_{26}H_{13}N_3 . HI$. Das Melanilin wird durch eine concentrirte Auflösung von Jodwasserstoffsäure in ein gelbes Oel verwandelt, welches zu Boden sinkt und nach einiger Zeit zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Siedendes Wasser löst die Krystalle; beim Erkalten scheiden sich wieder Oeltropfen aus, welche nur allmälig erstarren. Das Salz löst sich gleichfalls in Alkohol. Mit der Luft in Berührung zersetzt es sich schnell, indem die Jodwasserstoffsäure unter Freiwerden von Jod zerstört wird.

Oxalsaures Melanilin, saures, $(C_{26}H_{13}N_3, HO) HO . C_4O_6$, wird durch Uebersättigung der Base mit Oxalsäure erhalten und

gleicht im Aeussern vollkommen dem schwefelsauren Salze. Die Krystalle sind in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich, in der Siedhitze lösen sie sich leicht; in Aether sind sie fast unlöslich. Beim Erhitzen entwickelt dieses Salz Kohlensäure und Kohlenoxyd, es destillirt Anilin, begleitet von dem durchdringenden Geruch der Anilocyansäure (S. 1077). Gegen Ende der Operation legen sich grosse strahlige Krystalle von Carbanilid in dem Hals der Retorte an und es bleibt ein durchsichtiger, harzartiger Rückstand, ähnlich dem, welchen man beim Erhitzen des Melanilins erhält.

Salpetersaures Melanilin, $C_{26}H_{13}N_3, HO . NO_5$. Diese Verbindung krystallisirt unter allen Melanilinsalzen am besten; sie scheidet sich aus siedender Lösung beim Erkalten in Nadeln und zwar so vollständig aus, dass die Mutterlauge nicht mehr von Ammoniak, und von Kali nur schwach getrübt wird. Das Salz ist gleichfalls in heissem Alkohol, kaum aber in Aether löslich. Es ist luftbeständig, nimmt aber beim Aufbewahren schnell eine rothe Tinte an.

Schwefelsaures Melanilin, $2(C_{26}H_{13}N_3, HO).S_2O_6$, krystallisirt einige Zeit nach dem Vermischen der Lösungen in rhombischen Blättchen, welche zu Sternen vereinigt sind. Die Krystalle sind ziemlich schwer löslich in kaltem, viel leichter löslich in siedendem Wasser. Auch Alkohol und Aether lösen sie auf.

Melanilin-salpetersaures Silberoxyd, $2 C_{26}H_{13}N_3 . AgO . NO_5$. Weisser Niederschlag, erhalten durch Vermischen einer alkoholischen Melanilinlösung mit salpetersaurem Silberoxyd, der sich schnell in Form einer harzartigen Masse an den Wänden des Gefässes anlegt. Man erhält dieselbe Verbindung in harten abgerundeten Krystalldrusen, wenn man alkoholische Lösungen von Melanilin und salpetersaurem Silberoxyd vermischt. Die Flüssigkeit bleibt einige Stunden klar und setzt alsdann die Verbindung langsam ab.

Aus dem Melanilin abgeleitete Salzbasen.

Bibromomelanilin.

Durch Einwirkung von Brom auf Melanilin erhaltene Salzbase. — Formel: $C_{26}\left.\begin{matrix}H_{11}\\Br_2\end{matrix}\right\} N_3$ (Hofmann).

Seine Bildung und Darstellung gleicht in jeder Beziehung der des Bichloromelanilins. Aus der erhaltenen chlorwasserstoffsauren Verbindung scheidet es sich auf Zusatz von Ammoniak als weisse Salzmasse aus, welche, aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, in schönen weissen Schuppen anschiesst. Es ist beinahe unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen besitzen einen höchst bitteren Geschmack.

Beim Erhitzen verhält es sich dem Melanilin ganz ähnlich: wird nämlich die Temperatur über den Schmelzpunkt der Base gesteigert, so entwickelt sich ein farbloser Dampf, welcher sich im Hals der Retorte zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet und nach einiger Zeit zu einer schwach gelblich gefärbten Krystallmasse erstarrt. Diese letztere ist reines Bromanilin. In der Retorte bleibt eine harzige Masse zurück, von durchaus ähnlicher Beschaffenheit wie der Rückstand, welchen man bei der Destillation des Melanilins erhält. Diese Zersetzung bietet ein besonderes Interesse, indem sie uns einen Weg zeigt, das

Bromanilin (und natürlich auch das Chloranilin) direct aus dem Anilin zu erhalten, obwohl diese Verbindungen leichter aus dem Bromisatin und Chlorisatin dargestellt werden können.

Chlorwasserstoffsaures Bibromomelanilin, $C_{26}\left.{H_{11} \atop Br_2}\right\} N_3 . HCl$, krystallisirt in weissen, gewöhnlich sternförmig vereinigten Nadeln von seidigem Glanze. Beim langsamen Erkalten werden sie nicht selten von der Länge eines Centimeters erhalten. Sie sind schwer löslich in Wasser und schmelzen in einer unzureichenden Menge siedenden Wassers zu einem gelblichen Oele, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Chlorwasserstoff-Bibromomelanilin-Platinchlorid: $C_{26}\left.{H_{11} \atop Br_2}\right\} N_3 . HCl + PtCl_2$. Eine heisse Lösung des vorigen Salzes liefert auf Zusatz einer concentrirten Platinchloridlösung einen orangegelben Niederschlag, der beim Erkalten in prachtvollen goldglänzenden Schuppen krystallisirt. Er ist beinahe unlöslich in kaltem Wasser; in Aether löst er sich wenig, etwas mehr in Alkohol.

Bichloromelanilin.

Organische Salzbase; durch Einwirkung von Chlor auf Melanilin gebildetes Substitutionsproduct desselben. Formel: $C_{26}\left.{H_{11} \atop Cl_2}\right\} N_3$ (Hofmann).

Zu ihrer Darstellung bedient man sich am besten einer Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Melanilin und versetzt sie nach und nach mit kleinen Portionen Chlorwasser, bis zuletzt ein Zeitpunkt eintritt, wo die durch Vermischen mit Chlorwasser jedes Mal sich trübende Flüssigkeit nach dem Umschütteln nicht wieder klar, der ausgeschiedene harzartige Körper nicht wieder aufgelöst wird. Die davon abfiltrirte und bis zur Krystallhaut abgedampfte Lösung setzt beim Abkühlen sternförmig vereinte weisse Krystallnadeln ab. War zu weit abgedampft worden, so scheidet sich ein gelbliches Oel aus, welches bald krystallinisch erstarrt. Diese Krystalle sind chlorwasserstoffsaures Bichloromelanilin. Aus ihrer wässerigen Lösung schlägt Ammoniak die Base in blendend weissen Flocken nieder, welche aus Alkohol als harte Krystallblättchen anschiessen. — Ueber ihr Verhalten beim Erhitzen s. Bibromomelanilin.

Das chlorwasserstoffsaure Bichloromelanilin löst sich leicht in Aether, ziemlich leicht in Alkohol, schwieriger in Wasser. Die alkoholische Lösung, mit Platinchlorid vermischt, setzt das Platindoppelsalz von der Zusammensetzung $C_{26}\left.{H_{11} \atop Cl_2}\right\} N_3 . HCl + PtCl_2$ als schön orangegelben, krystallinischen Niederschlag ab, welcher durch Waschen mit Aether rein erhalten werden kann.

Bicyanomelanilin.

Schwache organische Base. Formel: $C_{30}H_{13}N_5 = Cy_2, C_{26}H_{13}N_3$ (Hofmann). Bildet sich durch Einwirkung des Cyans auf Melanilin, welches sich damit wie das Anilin ohne Ausscheidung von Wasserstoff verbindet. Eine kalt gesättigte Lösung von Melanilin in Alkohol absorbirt eine beträchtliche Menge Cyangas. Ueberlässt man die ge-

sättigte Lösung in verkorkter Flasche sich selbst, so erscheinen bald gelbliche Krystalle von seidigem Glanz, und nach einigen Stunden ist die ganze Flüssigkeit zu einer weichen Krystallmasse erstarrt. Der Geruch nach Cyan ist vollkommen verschwunden, während die Gegenwart von Cyanwasserstoffsäure unverkennbar ist. Das neue Product ist unlöslich in Wasser, löst sich aber ziemlich leicht in siedendem Alkohol. Um es zu reinigen, lässt man die braune Mutterlauge, welche noch andere Producte enthält, abtropfen und krystallisirt die mit Alkohol gewaschene Materie zwei bis drei Mal aus derselben Flüssigkeit um. Die Krystalle setzen sich aus der erkalteten Lösung erst nach einigen Stunden vollständig ab.

Das Bicyanomelanilin bildet im Zustande der Reinheit schwach gelb gefärbte Nadeln. Diese Farbe scheint dem Körper anzugehören, wenigstens lässt sie sich durch wiederholte Behandlung mit Thierkohle nicht entfernen. Es ist, wie die Melanilinproducte im Allgemeinen, nicht ohne Zersetzung flüchtig. Beim Erhitzen entwickelt sich Anilin und Cyanammonium, während eine harzige Materie in der Retorte bleibt, welche in höherer Temperatur verkohlt. In dem Bicyanomelanilin treten die basischen Eigenschaften des Melanilins noch immer hervor, aber viel weniger bestimmt als in den Abkömmlingen des Melanilins, welche durch Substitution entstehen. Die Cyanbase löst sich in verdünnten Säuren schon in der Kälte mit der grössten Leichtigkeit; versetzt man eine solche Lösung nach ein paar Augenblicken mit Ammoniak oder Kalilauge, so wird ein weisser Niederschlag gefällt, welcher unverändertes Bicyanomelanilin ist; allein es gelingt nicht, feste Salze dieses Körpers hervorzubringen. Bei der Beschreibung des Cyananilins (S. 1041) wurde erwähnt, dass man diese Base nicht lange in saurer Auflösung lassen kann, ohne eine völlige Zersetzung herbeizuführen. Dasselbe Verhalten zeigt in noch entschiedenerer Weise das Bicyanomelanilin. Schon nach wenigen Minuten erstarrt die klare chlorwasserstoffsaure Lösung dieses Körpers zu einem gelben, schwach krystallinischen Pulver, welches keineswegs ein chlorwasserstoffsaures Salz ist; beim Erhitzen erfolgt diese Metamorphose augenblicklich. Löst man Bicyanomelanilin in siedendem Alkohol und setzt einen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure zu, so färbt sich die Flüssigkeit vorübergehend gelb und beim Erkalten scheiden sich aus der farblosen Lösung prachtvolle weisse Nadeln eines neuen, noch nicht genauer untersuchten Körpers ab. In beiden Fällen enthält die Mutterlauge des neuen Productes reichliche Mengen von Ammoniak.

Melanoximid.

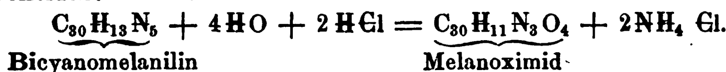
Oxamelanil. Zersetzungsproduct des Bicyanomelanilins durch Säuren.

Formel: $C_{30}H_{11}N_3O_4$ (Hofmann).

Zur Darstellung dieser Verbindung wird das oben erwähnte (s. Bicyanomelanilin) gelbe, schwach krystallinische Pulver mit Wasser gewaschen, um das gleichzeitig entstandene Chlorammonium zu entfernen, und alsdann aus Alkohol umkrystallisirt, aus welchem es in gelblichen Krystallen anschiesst, die selten deutlich sind. Häufig scheidet sich diese Verbindung als zähe Harzmasse aus, die nur allmälig erstarrt.

Bei der Einwirkung der Säuren auf das Bicyanomelanilin assimi-

lirt das letztere 4 Aeq. Wasser, während sich 2 Aeq. Ammoniak ausscheiden:

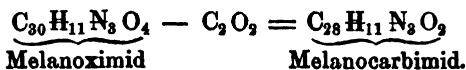


$$\underbrace{C_{30}H_{13}N_5}_{\text{Bicyanomelanilin}} + 4\,HO + 2\,HCl = \underbrace{C_{30}H_{11}N_3O_4}_{\text{Melanoximid}} + 2\,NH_4Cl.$$

Das Melanoximid lässt sich als saures oxalsaures Melanilin betrachten, aus welchem 4 Aeq. Wasser ausgetreten sind. Im Einklange mit dieser Betrachtungsweise steht das Verhalten dieser Substanz gegen die Alkalien. Sie löst sich nämlich in verdünntem Kali und Ammoniak ohne Zersetzung und wird durch Säuren wieder unverändert abgeschieden. Sind aber die Alkalien concentrirt, oder hat man eine alkoholische Lösung von Melanoximid angewendet, so erhält man sogleich einen krystallinischen Niederschlag von Melanilin, während Oxalsäure in Lösung geht. (Ueber die Constitution dieser Verbindung s. weiter unten in dem Abschnitt, Tertiäre Amide.)

Die Einwirkung der Säuren, z. B. der Chlorwasserstoffsäure auf eine alkoholische Lösung von Melanoximid bewirkt ebenfalls die Rückbildung von Melanilin und Oxalsäure; gleichzeitig tritt aber auch Ammoniak aus, während sich weisse Nadeln desselben Körpers absetzen, der bei ähnlicher Behandlung der Alkohollösung von Bicyanomelanilin (S. 1050) entsteht.

Eine sehr bemerkenswerthe Zersetzung erleidet das Melanoximid bei der Einwirkung der Wärme. Erhitzt man die trockene Substanz einige Grade über den Schmelzpunkt, so tritt eine rasche Gasentwickelung ein; das Gas besteht vorzugsweise aus Kohlenoxyd, dem aber in verschiedenen Perioden des Processes Kohlensäure beigemischt ist. Gleichzeitig geht eine kleine Menge Anilocyansäure (s. d. w. u.) über. Gegen das Ende der Operation beschlägt sich der Hals der Retorte mit strahligen Krystallen von Carbanilid. In der Retorte bleibt ein harzartiger, dem Melanilinrückstand ähnlicher, amorpher Körper, welcher je nach der angewendeten Temperatur eine verschiedene Zusammensetzung hat. Die in dieser Reaction auftretenden Verbindungen gehören offenbar verschiedenen Umsetzungsprocessen an. Das Melanoximid und die Anilocyansäure (S. 1077) sind Körper von derselben Ordnung, ersteres saures oxalsaures Melanilin — 4 Aeq. Wasser, letzteres saures kohlensaures Anilin — 2 Aeq. Wasser. Die stürmische Entwickelung von Kohlenoxyd im Beginn der Reaction macht es wahrscheinlich, dass sich das Melanoximid zuerst momentan in Melanocarbimid verwandelt:



$$\underbrace{C_{30}H_{11}N_3O_4}_{\text{Melanoximid}} - C_2O_2 = \underbrace{C_{28}H_{11}N_3O_2}_{\text{Melanocarbimid.}}$$

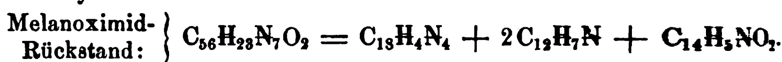
Das Melanocarbimid würde sich alsdann unter dem weiteren Einfluss der Wärme in ähnlicher Weise metamorphosiren, wie das Melanilin selbst, d. h. 3 Aeq. Melanocarbimid würden sich spalten in Anilocyansäure und eine rückständige Verbindung: $C_{56}H_{23}N_7O_2$.



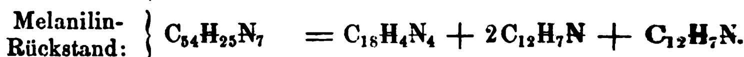
$$\underbrace{3\,C_{28}H_{11}N_3O_2}_{\text{Melanocarbimid}} - \underbrace{2\,C_{14}H_5NO_2}_{\text{Anilocyansäure}} = C_{56}H_{23}N_7O_2.$$

Der bei der Destillation des Melanoximids in der Retorte zurückbleibende Körper, welcher in seinem chemischen Verhalten und in seinen physikalischen Eigenschaften dem Melanilinrückstand in hohem

Grade gleicht, würde alsdann in seiner Zusammensetzung eine gewisse Analogie mit dieser Verbindung zeigen. Er liesse sich betrachten als eine Verbindung von Anilo-Mellan mit 2 Aeq. Anilin und 1 Aeq. Anilocyansäure.

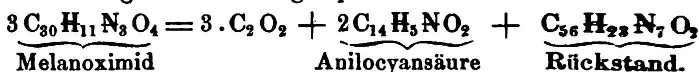


Melanoximid-Rückstand: $C_{56}H_{23}N_7O_2 = C_{18}H_4N_4 + 2C_{12}H_7N + C_{14}H_5NO_2$.



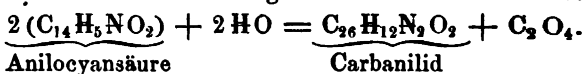
Melanilin-Rückstand: $C_{54}H_{25}N_7 = C_{18}H_4N_4 + 2C_{12}H_7N + C_{12}H_7N$.

Die Einwirkung der Wärme auf das Melanoximid liesse sich danach durch folgende Gleichung repräsentiren:



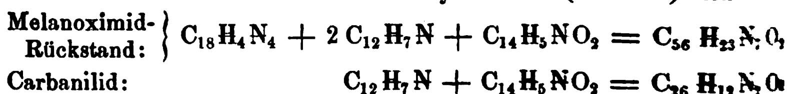
$$\underbrace{3\,C_{30}H_{11}N_3O_4}_{\text{Melanoximid}} = 3\,.\,C_2O_2 + \underbrace{2\,C_{14}H_5NO_2}_{\text{Anilocyansäure}} + \underbrace{C_{56}H_{23}N_7O_2}_{\text{Rückstand.}}$$

Diese Gleichung veranschaulicht das Hauptresultat der Metamorphose. Gleichzeitig gehen aber noch mehrere andere Zersetzungen vor sich. Es entwickelt sich Kohlensäure und, besonders gegen das Ende der Operation, wenn die Temperatur sehr hoch steigt, Carbanilid. Diese mögen, theilweise wenigstens, durch die Gegenwart von etwas Feuchtigkeit entstehen, welche eine entsprechende Quantität Anilocyansäure unter Kohlensäureentbindung in Carbanilid verwandelt:



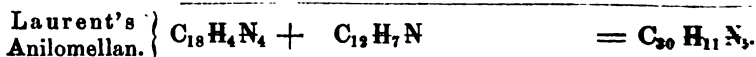
$$\underbrace{2\,(C_{14}H_5NO_2)}_{\text{Anilocyansäure}} + 2\,HO = \underbrace{C_{26}H_{12}N_2O_2}_{\text{Carbanilid}} + C_2O_4.$$

Die grössere Menge Carbanilid scheint sich aber im letzten Stadium der Destillation zu bilden, indem sich nämlich von dem oben erwähnten Rückstand $C_{56}H_{23}N_7O_2$ die Elemente von 1 Aeq. Anilocyansäure und 1 Aeq. Anilin trennen, welche sich alsbald zu Carbanilid verbinden. Der Körper, welcher nunmehr in der Retorte zurückbleibt, scheint $C_{30}H_{11}N_5$, d. h. ein ähnliches Anilomellan zu sein, wie das von Laurent beim Erhitzen des Chlorocyananilids (S. 1068) erhaltene.



Melanoximid-Rückstand: $C_{18}H_4N_4 + 2\,C_{12}H_7N + C_{14}H_5NO_2 = C_{56}H_{23}N_7O_2$

Carbanilid: $C_{12}H_7N + C_{14}H_5NO_2 = C_{26}H_{12}N_2O_2$



Laurent's Anilomellan. $C_{18}H_4N_4 + C_{12}H_7N = C_{30}H_{11}N_5$.

Die bei der Zersetzung des Melanoximids durch die Wärme auftretenden mellanartigen Körper haben bei der Analyse grössere Abweichungen von den obigen Formeln entsprechenden Werthen geliefert, als dies bei den übrigen Abkömmlingen des Anilins der Fall ist. Die amorphe Beschaffenheit dieser Verbindungen und der Umstand, dass die verschiedenen Producte, welche sich bei steigender Temperatur bilden, nicht leicht getrennt erhalten werden können, dürften indess diese Abweichungen hinreichend erklären.

Bijodomelanilin.

Organische Salzbase. Formel: $C_{26}\left.\begin{matrix}H_{11}\\I_2\end{matrix}\right\}N_3$ (Hofmann).

Entsteht durch Einwirkung des gasförmigen Chlorcyans auf Jodanilin. Man leitet einen Strom Chlorcyangas in eine ätherische Lösung von Jodanilin, worauf alsbald ein krystallinischer Niederschlag

-on chlorwasserstoffsaurem Jodanilin erscheint. Durch längere Be-andlung verschwinden diese Krystalle wieder, indem sich das Jodani-in seiner ganzen Masse nach in eine durchsichtige harzartige Materie -erwandelt, welche nur allmälig krystallinische Beschaffenheit annimmt. Die Krystallmasse besteht beinahe vollständig aus chlorwasserstoffsau-em Bijodomelanilin. Dieses Salz gleicht in hohem Grade den ent-prechenden Verbindungen der chlorirten und bromirten Base. In Wasser ist es nur wenig löslich, und aus siedender Lösung setzt es sich n Gestalt von öligen Tropfen ab, welche sich, jedoch sehr langsam, in chöne weisse Krystallsterne verwandeln. Ammoniak, oder besser Kali, ällt aus der Lösung dieses Salzes einen weissen Niederschlag, der aus Alkohol krystallisirt, obwohl weniger deutlich als die correspondirende Chlor- und Brombase, denen das Bijodomelanilin in jeder anderen Be-ziehung gleicht.

Es gelingt nicht, die jodirte Base durch Behandlung von Melani-in mit Jod zu erhalten. Wird die Auflösung des chlorwasserstoffsau-ren Melanilins mit einem Ueberschusse alkoholischer Jodlösung behan-delt, so schlägt sich eine schwarze zähe Masse nieder[1], während kaum eine Spur eines basischen Productes in Auflösung bleibt. Setzt man nur wenig Jodlösung zu, so erzeugt sich dieselbe harzartige Masse in geringerer Menge; allein die in Lösung bleibende Base ist unverändertes Melanilin.

Chlorwasserstoff-Bijodomelanilin-Platinchlorid, $C_{26}\left.\begin{matrix}H_{11}\\I_2\end{matrix}\right\}N_3 . HCl + PtCl_2$, ist ein gelber Niederschlag, weniger kry-stallinisch als die Platinsalze der entsprechenden Chlor- und Brom-base.

Binitromelanilin.

Organische Salzbase. Formel: $C_{26}H_{11}N_5O_8 = C_{26}\left.\begin{matrix}H_{11}\\(NO_4)_2\end{matrix}\right\}N_3$ (Hofmann).

Entsteht durch Einwirkung von Chlorcyan auf Alphanitranilin und durch Behandlung von Melanilin mit rauchender Salpetersäure. Man lässt Chlorcyangas durch eine ätherische Lösung von Nitranilin streichen, bis der Aether nahezu in dem begleitenden Luftvolumen abgedunstet ist; man erhält auf diese Weise einen krystallinischen Rückstand, welcher aus zwei neuen Körpern besteht, denen in der Regel noch unzersetztes Nitranilin beigemengt ist. Wird dieser Rückstand mit einer unzureichenden Menge Wassers zum Sieden erhitzt, so schmilzt er zu einem braunen Oele, welches sich aber in einer beträchtlichen Menge Wassers beinahe völlig löst. Beim Erkalten scheiden sich gelbe Nadeln eines indifferenten Körpers (Carbamid-Nitrocarbanilid S. 1088) ab. Die farblose Lösung enthält das chlorwasserstoffsaure Salz des binitrirten Melanilins. Auf Zusatz von Ammoniak fällt die Base als lebhaft gelber Niederschlag, der nach wenigen Augenblicken krystallinische Beschaffenheit annimmt. Diesen Krystallen kann möglicher Weise noch Nitranilin beigemischt sein, welches der Zersetzung entgangen ist. Es kann indess leicht durch siedendes Wasser entfernt werden, in welchem das Binitromelanilin vollkommen unlöslich ist.

Dieser Körper kann auch, und selbst mit grösserer Leichtigkeit, durch directe Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Melanilin

erhalten werden. Zu dem Ende wird fein gepulvertes Melanilin in kleinen Portionen in kalte rauchende Salpetersäure eingetragen; es löst sich mit rother Farbe und unter Wärmeentwickelung; wartet man aber jedes Mal die eintretende Reaction ab, so werden hierbei keine salpetrigsauren Dämpfe frei. Diese Operation muss mit Sorgfalt ausgeführt werden, weil bei zu raschem Eintragen des Melanilins unfehlbar eine Verpuffung eintritt. Versetzt man die salpetersaure Lösung mit Wasser, so schlägt sich eine lichtgelb gefärbte, schwach krystallinische Materie nieder, welche salpetersaures Binitromelanilin ist. Man löst dieses Salz in siedendem Wasser und fällt mit Ammoniak, welches eine gelbe harzige Masse niederschlägt, die schnell krystallinische Beschaffenheit annimmt. Die Mutterlauge des salpetersauren Salzes giebt auf Zusatz von Ammoniak ebenfalls noch eine kleine Menge Binitromelanilin.

Das Binitromelanilin, durch Kali oder Ammoniak aus dem chlorwasserstoffsauren Salze abgeschieden, stellt eine schuppig krystallinische Masse dar, welche sich sogleich durch eine weit hellere Farbe von dem Nitranilin unterscheidet. Die Base ist schwer löslich in Alkohol, noch schwieriger in Aether. Aus der alkoholischen Lösung wird sie durch Wasser als eine prachtvolle Krystallmasse gefällt, welche den Glanz des metallischen Goldes besitzt. Die durch Wasser aus der Alkohollösung gefällten Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als kurze flache Nadeln. Die ätherische Lösung giebt bei freiwilligem Verdampfen in engen Gefässen etwas grössere Krystalle von derselben Form. Das Binitromelanilin ist nicht ohne Zersetzung flüchtig.

Diese Angaben beziehen sich auf das durch Einwirkung des Chlorcyans auf Nitranilin dargestellte Binitromelanilin. Das mittelst Salpetersäure erhaltene, welches genau dieselbe Zusammensetzung hat, zeigt einige Abweichungen. Weitere Untersuchungen haben die Frage zu entscheiden, ob beide Substanzen identisch sind. Offenbar finden hier ähnliche Unterschiede statt, wie zwischen Alphanitranilin und Betanitranilin.

Durch Sieden mit rauchender Salpetersäure verwandelt sich das Binitromelanilin in eine hellgelbe Substanz, welche aus der Salpetersäure beim Erkalten in kurzen hellgelben Prismen krystallisirt. Dieser Körper ist unlöslich in Wasser und Alkohol. Mit Kali zusammengebracht, nimmt er eine prachtvolle scharlachrothe Farbe an. Eine Kohlenstoffbestimmung charakterisirt diese Substanz als Tetranitromelanilin: $C_{26}\left.\begin{matrix}H_9\\(NO_4)_4\end{matrix}\right\}N_3$. Beim Erhitzen erleidet das Binitromelanilin eine ähnliche Veränderung wie das Melanilin; es entwickelt sich ein gelber Dampf, welcher zu braunen Oeltropfen an den kalten Glaswänden condensirt wird, während in der Retorte eine braune Harzmasse zurückbleibt. Diese Oeltropfen erstarren allmälig; in Säuren gelöst und mit Ammoniak versetzt, erscheint der charakteristische orangegelbe Niederschlag von verfilzten (Alpha oder Beta?) Nitranilinkrystallen.

Das Binitromelanilin bildet mit den meisten Säuren wohl krystallisirte Salze, welche in fester Form sowohl als in Auflösung vollkommen farblos sind.

Chlorwasserstoffsaures Binitromelanilin, $C_{26}\left.\begin{matrix}H_{11}\\(NO_4)_2\end{matrix}\right\}N_3 \cdot HCl$, krystallisirt in glänzenden, breitgedrückten Nadeln oder Blättern.

welche in Wasser ziemlich schwer löslich sind, während das entsprechende Nitranilinsalz leicht löslich ist.

Chlorwasserstoff-Binitromelanilin-Platinchlorid: $C_{26}\left.\begin{matrix}H_{11}\\(NO_4)_2\end{matrix}\right\}N_3 . HCl + PtCl_2$. Gelber krystallinischer, in Wasser und Alkohol wenig, in Aether unlöslicher Niederschlag, welcher beim Fällen des chlorwasserstoffsauren Salzes mit Platinchlorid entsteht.

Salpetersaures Binitromelanilin: $C_{26}\left.\begin{matrix}H_{11}\\(NO_4)_2\end{matrix}\right\}N_3, HO . NO_5$. Undeutliche Krystallmasse, welche sich nur schwierig in Alkohol löst.

II. Abkömmlinge des Anilins, entstanden durch Vertretung von Wasserstoff ausserhalb des Phenylradicals.

Die in dem vorhergehenden Abschnitte beschriebenen Verbindungen sind mit wenigen Ausnahmen aus dem Anilin durch einfache Modification des Phenylradicals entstanden. Diese Körpergruppe ist reichhaltig genug, ungleich mannigfaltiger aber gestalten sich noch die Verbindungen, wenn sich die Substitution auf die beiden Wasserstoffäquivalente des ursprünglichen Ammoniakskeletts erstreckt, welche in dem Anilin noch zurückgeblieben sind. Diese Verbindungen sind ausserordentlich zahlreich, zumeist sehr scharf und bestimmt charakterisirt, und ihr Studium hat nicht wenig zu den Fortschritten beigetragen, welche die organische Chemie in den letzten Jahren gemacht hat.

Es müssen hier wieder zwei Hauptgruppen unterschieden werden, nämlich:

1) Verbindungen, welche dem Ammoniaktypus angehören;

2) Verbindungen, welche nach dem Wassertypus zusammengesetzt sind.

---

1) Verbindungen, welche dem Ammoniaktypus angehören.

Die zu dieser Classe gehörigen Abkömmlinge des Anilins lassen sich am besten übersehen, wenn man, das Verhältniss dieser Base zu dem Ammoniak festhaltend, die verschiedenen Glieder dieser Reihe sämmtlich auf das Ammoniak bezieht. Die Derivate des Ammoniaks zerfallen je nachdem sie von 1, 2 oder 3 Aeq. NH_3 abgeleitet sind in Amide, Diamide und Triamide, und je nach der Menge des durch organische Radicale vertretenen Wasserstoffs in primäre, secundäre und tertiäre (s. d. Art. Amide S. 691). Auch je nach der Natur des Radicals muss sich natürlich der Charakter der Amide ändern.

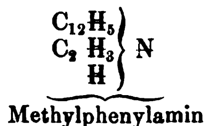
A. Amide.

a. Primäre Amide.

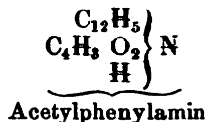
Das Anilin selbst ist ein primäres (basisches) Amid (Phenylamin), wir dürfen demnach unter den Abkömmlingen des Anilins keine primären Amide erwarten. Dagegen sind:

b. Secundäre Amide

in der Anilinreihe reichlich vertreten, und zwar sind dieselben theils (α) basisch, theils (β) neutral, je nachdem neben dem Phenyl ein elektropositives oder ein elektronegatives Radical eintritt. Als Beispiele dieser beiden Gruppen mögen hier das Methylphenylamin (Methylanilin) und das Acetylphenylamin (Acetylanilid) angeführt werden:



Methylphenylamin



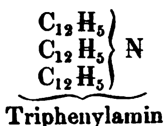
Acetylphenylamin

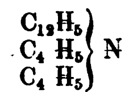
c. Tertiäre Amide.

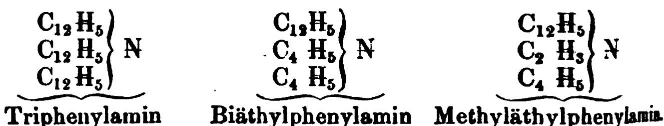
Tertiäre Amide finden sich ebenfalls vielfach unter den Abkömmlingen des Anilins. Hier tritt uns schon eine grössere Mannigfaltigkeit entgegen. Es lassen sich folgende Gruppen unterscheiden:

aa. Vertretung der Wasserstoffe durch einatomige Radicale.

α. Durch einatomige elektropositive Radicale.

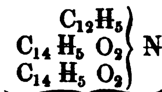






Triphenylamin — Biäthylphenylamin — Methyläthylphenylamin

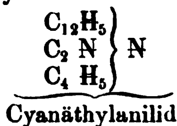
β. Durch einatomige elektronegative Radicale.



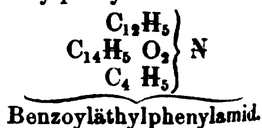
Bibenzoylphenylamid.

γ. Durch einatomige elektropositive und elektronegative Radicale.

Diese Classe ist bis jetzt nur durch das Cyanäthylanilid repräsentirt. Es könnten aber leicht durch Einwirkung einatomiger elektronegativer Chloride auf die basischen secundären Amide viele Glieder dieser Reihe erhalten werden. Durch Einwirkung des Chlorbenzoyls z. B. auf Aethylanilin würde man das Benzoyläthylphenylamid erhalten:



Cyanäthylanilid

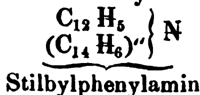


Benzoyläthylphenylamid.

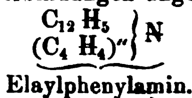
bb. Vertretung des Wasserstoffs durch zweiatomige Radicale.

α. Durch zweiatomige elektropositive Radicale.

Als Beispiel können die durch Einwirkung des Anilins auf Bittermandelöl oder Bromelayl erhaltenen Verbindungen angeführt werden:



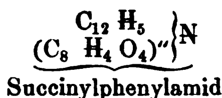
Stilbylphenylamin



Elaylphenylamin.

β. Durch zweiatomige elektronegative Radicale.

Diese Classe ist bis jetzt am besten gekannt. Hierher gehören die zahlreichen Verbindungen, welche man bisher **Anile** genannt hat, wie das Succinanil, das Camphoranil u. a. m.:



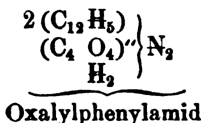
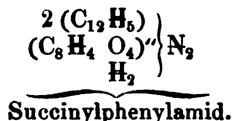

Succinylphenylamid Camphorylphenylamid.

B. Diamide.

Man begreift, dass auch hier je nach derNatur der eintretenden Radicale sich eine ausserordentliche Mannigfaltigkeit gestalten muss.

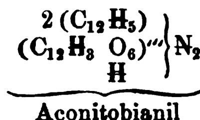
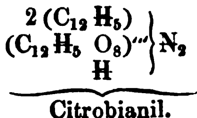
Ein primäres Diamid ist natürlich unter den Abkömmlingen des Anilins nicht zu suchen.

Man kennt dagegen viele secundäre Diamide, welche alle so zusammengesetzt sind, dass 2 Aeq. H durch 2 einatomige Radicale (Phenyl), andere 2 Aeq. H durch 1 zweiatomiges Radical vertreten sind. Als Beispiel mag das Oxanilid und Succinanilid hier Platz finden:

Oxalylphenylamid Succinylphenylamid.

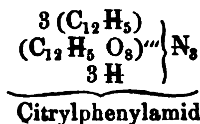
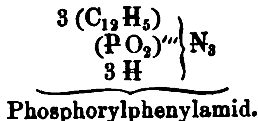
Die tertiären Diamide sind bis jetzt nicht in der Anilinreihe repräsentirt, allein man kennt zwei Verbindungen, welche in der Mitte zwischen den secundären und tertiären Diamiden stehen, nämlich das Aconitobianil und das Citrobianil:

Aconitobianil Citrobianil.

C. Triamide.

Von der grossen Anzahl möglicher Triamide bietet die Anilinreihe bis jetzt die zwei einzigen, welche überhaupt bekannt sind, beide secundäre, nämlich das Citranilid und das Phosphanilid:

Citrylphenylamid Phosphorylphenylamid.

Nach dieser Uebersicht gehen wir jetzt zur Beschreibung der einzelnen Verbindungen über.

A. Amide.

a. Primäre Amide.

Das Anilin oder Phenylamin $= \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$.

b. Secundäre Amide.

α. Secundäre Amide entstanden durch Eintreten eines einatomigen elektropositiven Radicals.

Aethylanilin.

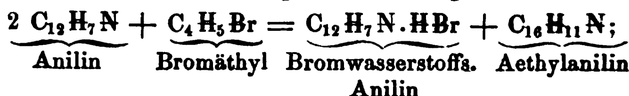
Organische Salzbase. Durch Einwirkung des Bromäthyls oder Jodäthyls auf das Anilin entstandenes Substitutionsproduct desselben.

Formel: $C_{16}H_{11}N = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_4 H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Hofmann).

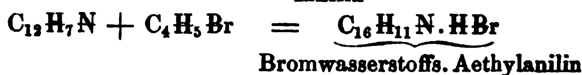
Vermischt man trockenes Bromäthyl mit wasserfreiem Anilin, so beobachtet man in der Kälte keine Veränderung, allein beim gelinden Erwärmen in einem Apparate, welcher das sich verflüchtigende Bromäthyl dem Anilin zurückführt, erfolgt eine lebhafte Reaction. Die Flüssigkeit erhält sich einige Zeit in freiwilligem Sieden und erstarrt alsdann beim Erkalten zu einer Masse von Krystallen. Lässt man die Mischung der beiden Körper einige Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erhält man viel schärfer ausgebildete Krystalle als durch Erwärmen der Flüssigkeit. In beiden Fällen nimmt die Mischung eine gelblich braune Farbe an; auch die Krystalle sind schwach gelb gefärbt. Ihre Zusammensetzung wechselt je nach den Verhältnissen, in welchen das Bromäthyl mit dem Anilin gemischt worden war. Hatte man einen Ueberschuss von Anilin angewandt, so sind sie prismatisch und bestehen aus reinem bromwasserstoffsaurem Anilin. Herrschte dagegen das Bromäthyl vor, so sind die Krystalle flache vierseitige Tafeln, in der Regel von sehr beträchtlicher Grösse und enthalten bromwasserstoffsaures Aethylanilin.

Dieselbe Base, Aethylanilin, entweder allein oder mit Anilin vermischt, ist in der Mutterlauge der eben erwähnten Krystalle von bromwasserstoffsaurem Anilin enthalten, während die Flüssigkeit, aus welcher sich das Salz der neuen Base abgesetzt hat, besonders wenn nicht viel Anilin angewandt wurde und die Mischung einige Zeit gestanden hat, beinahe reines Bromäthyl ist, welches nur eine kleine Menge des neuen bromwasserstoffsauren Salzes in Auflösung hält.

Die Einwirkung des Bromäthyls auf das Anilin und die Bildung des Aethylanilins wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht:



$$\underbrace{2\,C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{C_4H_5Br}_{\text{Bromäthyl}} = \underbrace{C_{12}H_7N.HBr}_{\text{Bromwasserstoffs. Anilin}} + \underbrace{C_{16}H_{11}N}_{\text{Aethylanilin}};$$



$$C_{12}H_7N + C_4H_5Br = \underbrace{C_{16}H_{11}N.HBr}_{\text{Bromwasserstoffs. Aethylanilin}}$$

Das Aethylanilin lässt sich leicht im Zustande der Reinheit erhalten,

indem man die Lösung des bromwasserstoffsauren Salzes mit concentrirter Kalilauge versetzt; es begiebt sich alsbald in Gestalt eines braunen Oeles auf die Oberfläche, von welcher es mittelst der Pipette abgehoben wird. Nach dem Trocknen durch Kalihydrat und Rectificiren stellt es eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit von hohem Brechungsvermögen dar, welche sich aber an der Luft und selbst schon im Lichte rasch wieder bräunt. Das Aethylanilin hat im Allgemeinen die Eigenschaften der öligen Basen. Von dem Anilin unterscheidet es sich durch einen etwas verschiedenen Geruch, durch einen höheren Siedepunkt und ein etwas geringeres specif. Gewicht. Das Aethylanilin siedet in Berührung mit Platin constant bei 204° C. (das Anilin bei 182° C.); das specif. Gewicht der Aethylbase ist 0,954 bei 18° C., das des Anilins wurde bei 16° C. zu 1,020 gefunden. Das Aethylanilin zeigt nicht die charakteristische Reaction mit unterchlorigsaurem Kalk, welche dem Anilin angehört. Seine Säurelösung färbt Tannenholz und Hollundermark gelb, obwohl weniger intensiv als Anilin; trockne Chromsäure entflammt die Base wie das Anilin.

Die Salze des Aethylanilins sind in hohem Grade löslich, besonders im Wasser; jedoch ist kein einziges in wohlausgebildeten Krystallen aus der wässerigen Lösung zu erhalten. Aus Alkohol dagegen, worin sie weniger löslich sind, krystallisiren verschiedene Salze mit grosser Leichtigkeit. Das chlorwasserstoffsaure und oxalsaure Aethylanilin krystallisiren in strahligen Massen, wenn man ihre Lösungen beinahe bis zur Trockne eindampft. Schwefelsaures und salpetersaures Aethylanilin sind bis jetzt noch nicht in fester Form erhalten worden.

Bromwasserstoffsaures Aethylanilin: $C_{16}H_{11}N.HBr$. Das bromwasserstoffsaure Salz ist ebenfalls im Wasser ausserordentlich löslich; beim freiwilligen Verdampfen der Alkohollösung krystallisirt es in prachtvollen Tafeln von beträchtlicher Grösse und untadelhafter Schönheit. Beim gelinden Erwärmen sublimirt es, wie das Anilinsalz, in schönen Nadeln. Der Einwirkung einer rasch steigenden Hitze ausgesetzt, erleidet es eine bemerkenswerthe Umsetzung. Es verwandelt sich nämlich wieder in Anilin und Bromäthyl zurück; versetzt man das flüssige Destillationsproduct mit Chlorwasserstoffsäure, so löst sich das Anilin auf, während das Bromäthyl als schweres Oel zu Boden sinkt.

Vergeblich hat man das bromwasserstoffsaure Anilin ($C_{12}H_8NBr$), in Bromphenyl ($C_{12}H_5Br$) und Ammoniak (H_3N) zu spalten gesucht; selbst beim raschen Erhitzen sublimirt dieses Salz unverändert.

Chlorwasserstoff-Aethylanilin-Platinchlorid: $C_{16}H_{11}N.HCl + PtCl_2$. Dieses Salz unterscheidet sich von dem entsprechenden Anilinsalz durch seine ausserordentliche Löslichkeit. Auf Zusatz von sehr concentrirtem Platinchlorid zu der gesättigten Lösung von chlorwasserstoffsaurem Aethylanilin scheidet es sich in Gestalt eines tief orangegelben Oeles aus, welches häufig erst nach einem halben Tage krystallinisch erstarrt. Bei Anwendung mässig verdünnter Lösungen krystallisirt das Salz nach Verlauf einiger Stunden in prächtigen, oft Zoll langen Nadeln. Seiner ausserordentlichen Löslichkeit in Wasser und Alkohol halber muss es mit einer Mischung von Alkohol und Aether gewaschen werden, worin der letztere vorherrscht. Es kann bei 100° C. ohne Zersetzung getrocknet werden.

Goldchlorid und Quecksilberchlorid schlagen aus einer Lösung von Aethylanilin gelbe Oele nieder, welche sich rasch zersetzen.

Die Zersetzungsproducte des Aethylanilins sind bis jetzt nur wenig studirt worden.

Die Einwirkung des Broms veranlasst die Bildung zweier krystallinischer Verbindungen, von denen die eine noch basisch, die andere aber indifferent ist. Die letztere scheint dem Tribromanilin zu entsprechen.

Leitet man Cyangas in eine Alkohollösung von Aethylanilin, so setzen sich nach einiger Zeit lange gelbe Prismen ab, welche offenbar Cyanäthylanilin sind: $Cy, C_{16}H_{11}N$, entsprechend dem Cyananilin und Cyanocumidin (s. d. unter Cumidin). Die neue Cyanbase löst sich in verdünnter Schwefelsäure und wird aus dieser Lösung durch Ammoniak als mehlartiger Niederschlag gefällt. Das chlorwasserstoffsaure Salz ist, wie das entsprechende Cyananilinsalz, in concentrirter Chlorwasserstoffsäure sehr wenig löslich. Es wird in schönen Krystallen erhalten, wenn man die verdünnte Lösung des schwefelsauren Salzes mit starker Chlorwasserstoffsäure vermischt. Das Cyanäthylanilin bildet wie das Cyananilin ein sehr lösliches Platindoppelsalz.

Auch gegen Chlorcyan scheint sich das Aethylanilin dem Anilin analog zu verhalten. Dieses Gas wird davon mit Begierde und unter Wärmeentwickelung absorbirt und beim Erkalten erstarrt die Substanz zu einer harzartigen Masse, welche das chlorwasserstoffsaure Salz einer neuen Base, gemischt mit einem indifferenten Oele enthält. Die aus dem chlorwasserstoffsauren Salze abgeschiedene Base erweist sich als ein flüchtiges Oel, während das durch die entsprechende Einwirkung des Chlorcyans auf Anilin gebildete Melanilin (S. 1043) krystallinisch und nicht ohne Zersetzung flüchtig ist.

Aus einer Mischung von Aethylanilin und Schwefelkohlenstoff entwickelt sich langsam Schwefelwasserstoffgas; allein es scheidet sich nichts Krystallinisches daraus ab. Phosgengas wirkt mit grosser Energie auf das Aethylanilin ein, neben dem chlorwasserstoffsauren Salze bildet sich ein indifferentes Oel.

Aethylbromanilin.

Organische Salzbase, welche sich durch Einwirkung des Bromäthyls auf Bromanilin bildet, ist sowohl hinsichtlich der Darstellung als auch hinsichtlich der Eigenschaften dem Aethylchloranilin vollkommen analog.

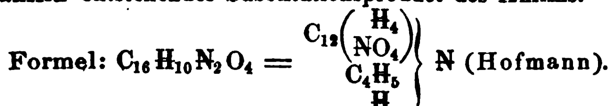
Aethylchloranilin.

Organische Salzbase; durch Einwirkung des Bromäthyls auf Chloranilin gebildet. Sie wird aus dem bromwasserstoffsauren Salze durch Kali ausgeschieden und ihres hohen Siedepunktes wegen nicht durch Destillation, sondern mittelst Aether von dem Bromkalium getrennt. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdampfen eine gelbe ölige Flüssigkeit von starkem Anisgeruche, welche selbst einige Grade unter 0° C. nicht erstarrt. Die Salze dieser Base sind viel löslicher als die entsprechenden Chloranilinsalze. — Das schwefelsaure und oxalsaure Salz krystallisiren. Das Platinsalz ist ein gelbes, zähes Oel, welches nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Das Aethylchloranilin ist nicht analysirt worden, allein aus seiner Verwandlung in Biäthylchloranilin ergiebt

:h, dass es nach der Formel: $C_{16}H_{10}ClN = \left.\begin{matrix} C_{12}\begin{pmatrix} H^4 \\ Cl \end{pmatrix} \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$ zusammen-
›setzt ist, wie sich auch nach seiner Bildungsweise erwarten liess.

Aethylnitranilin.

Organische Salzbase. Durch Einwirkung des Bromäthyls auf itranilin entstehendes Substitutionsproduct des Anilins.



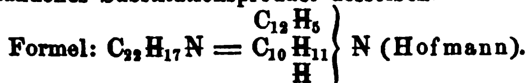
Formel: $C_{16}H_{10}N_2O_4 = \left.\begin{matrix} C_{12}\begin{pmatrix} H_4 \\ NO_4 \end{pmatrix} \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Hofmann).

Das Nitranilin löst sich leicht in Bromäthyl; die Lösung setzt schon ›i gewöhnlicher Temperatur rasch blassgelbe Krystalle von beträcht- :her Grösse ab. Bei 100° C. erfolgt die Bildung noch viel schneller. uf Zusatz eines Alkalis zur wässerigen Lösung dieser Krystalle scheidet ch das Aethylnitranilin in Form eines gelbbraunen Oeles aus, welches ›ch einiger Zeit krystallinisch erstarrt. In diesem Körper sind die igenschaften der Mutterverbindung nur wenig beeinträchtigt. Das .ethylnitranilin hat dieselbe gelbe Farbe wie das Nitranilin, welche es uch mit derselben Leichtigkeit der Haut mittheilt, die aber in den Salzen öllig verschwindet. Diese Salze lösen sich eben so leicht wie die ent- prechenden Nitranilinsalze, wenn nicht noch leichter, und zeigen den- elben eigenthümlich süssen Geschmack. Sie krystallisiren erst, wenn ıan ihre Lösungen beinahe zur Trockene verdampft hat. Aethylnitranilin öst sich in Alkohol und Aether, weniger leicht in siedendem Wasser, roraus es beim Erkalten in sternförmig gruppirten Krystallen anschiesst, ie man leicht von den langen verfilzten Nadeln unterscheidet, welche ie wässerige Lösung des Nitranilins beim Erkalten absetzt.

Chlorwasserstoff-Aethylnitranilin-Platinchlorid, $C_{16}H_{10}N_2O_4 . HCl + PtCl_2$. Dasselbe wird durch Zusatz von Platin- hlorid zu einer sehr concentrirten Lösung der Base in Chlorwasser- toffsäure erhalten. Die Lösung, in welcher ein Ueberschuss von freier läure zu vermeiden ist, setzt bald blassgelbe Schuppen ab, welche nit kaltem Wasser gewaschen werden müssen.

Amylanilin.

Organische Salzbase. Durch Einwirkung des Bromamyls auf Anilin ›ntstandenes Substitutionsproduct desselben.



Formel: $C_{22}H_{17}N = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{10}H_{11} \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Hofmann).

Eine Mischung von Anilin und Bromamyl setzt nach einigen Tagen ›ehr regelmässige Krystalle von bromwasserstoffsaurem Anilin ab. Die Mutterlauge enthält Amylanilin in Bromamyl aufgelöst. Nachdem das etztere abdestillirt ist, wäscht man mit Wasser, welches das bromwasser- stoffsaure Anilin auflöst und rectificirt das rückständige Amylanilin. Man kann auch Anilin mit einem Ueberschuss von Bromamyl mehrere Tage in einer verschlossenen Röhre im Wasserbade erhitzen. Man

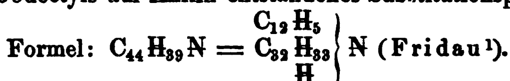
erhält alsdann eine Lösung von bromwasserstoffsaurem Amylanilin in Bromamyl, aus welchem man nach Entfernung des letzteren die Base mit Kali abscheidet.

Das Amylanilin ist eine farblose ölige Flüssigkeit, welche in ihren Eigenschaften dem Aethylanilin ähnelt. Es hat bei gewöhnlicher Temperatur einen angenehmen Rosengeruch, — eine bei Amylverbindungen seltene Eigenschaft. Beim Erhitzen aber kommt der Fuselgeruch in reichlichem Maasse zum Vorschein. Das Amylanilin siedet bei 258° C. oder 54° C. höher als das Aethylanilin. Dieser Siedepunkt ist charakteristisch, da der Eintritt von Amyl den Siedepunkt des Anilins um 44° C. mehr erhöht als die Einschiebung von 2 Aethyläquivalenten, während die Formeln der gebildeten Verbindungen nur durch C_2H_2 verschieden sind.

Das Amylanilin bildet schön krystallisirte, ziemlich unlösliche Salze mit Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure und Oxalsäure. Mit Wasser erhitzt, schmelzen sie und sammeln sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit zu einer klaren Schicht, die nur langsam krystallinisch erstarrt. Diese Salze haben den eigenthümlichen Fettglanz, welcher die krystallinischen Amylverbindungen charakterisirt. Das Platinsalz ist eine gelbe salbenartige Masse, welche nur langsam und in der Regel erst nachdem sich ein Theil schon zersetzt hat, krystallisirt.

Cetylanilin.

Cetylphenylamin. Organische Salzbase. Durch Einwirkung des Jodcetyls auf Anilin entstandenes Substitutionsproduct des letzteren.



Formel: $C_{44}H_{39}N = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{32}H_{33} \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Fridau[1]).

Diese Base bildet sich bei der Einwirkung des Jodcetyls auf überschüssiges Anilin; die Umwandlung geht schon bei gewöhnlicher Temperatur, noch schneller bei 100° C. vor sich, und ist als beendigt anzusehen, sobald sich keine Krystalle mehr bilden.

Es scheidet sich krystallinisches jodwasserstoffsaures Anilin ab, welches durch Wasser und Aether vom Cetylphenylamin getrennt wird. Dieses verwandelt man in chlorwasserstoffsaures Salz, zerlegt es mittelst Kali und reinigt die Base durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol.

Das Cetylanilin krystallisirt in silberglänzenden Schuppen, die bei 42° C. schmelzen und bei 28° C. zu einer gelblichweissen, aus Krystallrosen bestehenden Masse erstarren; es löst sich nicht in Wasser, leicht in Aether und Weingeist, fällt die Metallsalze nicht und reagirt nicht auf Pflanzenfarben.

Chlorwasserstoffsaures Cetylanilin krystallisirt in glänzenden Blättchen.

Chlorwasserstoff-Cetylanilin-Platinchlorid. $C_{44}H_{39}N \cdot HCl + PtCl_2$. Chlorwasserstoffsaures Cetylanilin giebt in alkoholischer Lösung mit Platinchlorid keinen Niederschlag, durch Zusatz von Wasser zu dieser Lösung wird das Platindoppelsalz in röthlichgelben krystallinischen Flocken gefällt.

---

[1]) Es darf nicht unbemerkt bleiben, dass seit der Untersuchung von Fridau die einfache Natur des Aethals (cetylsaures Cetyl?) durch die Versuche von Heintz zweifelhaft gemacht ist.

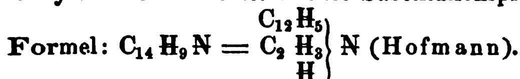
Oxalsaures Cetylanilin bildet farblose, verworrene und verzte Nadeln.

Salpetersaures Cetylanilin krystallisirt in glänzenden Nadeln. ie weingeistige Lösung zersetzt sich etwas beim Abdampfen.

Schwefelsaures Cetylanilin ist das löslichste der Cetylaninsalze. Man kann dieses Salz vollständig durch Zusatz von Wasser ıs der weingeistigen Lösung abscheiden.

Methylanilin.

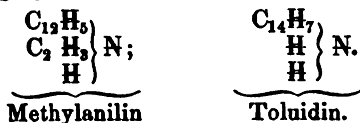
Organische Salzbase. Durch Einwirkung des Brommethyls oder odmethyls auf Anilin entstandenes Substitutionsproduct desselben.



Formel: $C_{14}H_9N = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_2\,H_3 \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Hofmann).

Eine Mischung von Anilin und Brom- oder Jodmethyl erstarrt chnell zu einer krystallinischen Salzmasse von brom- und jodwasserstoffsaurem Methylanilin. Bei der Einwirkung des Jodmethyls geräth lie Flüssigeit in so heftiges Sieden, dass ein Theil der sich augenblicklich bildenden Krystallmasse aus dem Gefäss geschleudert wird (s. auch Aethylanilin).

Aus diesem Salze wird das Methylanilin durch Destillation mit Kali abgeschieden. Es bildet eine durchsichtige, ölartige Flüssigkeit, deren Geschmak und Geruch sich nur wenig von denen des Anilins unterscheiden. Es färbt unterchlorigsaure Salze violett, obwohl weniger intensiv als das Anilin. Das Methylanilin siedet bei 192° C. also 10° C. höher als das Anilin. Die Salze der Base fallen als krystallinische Salzmasse nieder, wenn man das Oel mit den verschiedenen Säuren vermischt. Das oxalsaure Salz krystallisirt leicht, zersetzt sich aber schnell unter Rückbildung von Anilin, während wahrscheinlich oxalsaures Methyloxyd entsteht (?). Durch die leichte Rückverwandlung in Anilin unterscheidet sich das Methylanilin von dem ihm isomeren Toluidin, welches überdies bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch ist und bei 198° C. siedet. Wenn man die flüchtigen Basen als Ammoniak betrachtet, in welchem 1, 2 oder 3 Aeq. Wasserstoff durch zusammengesetzte Radicale vertreten sind, so lässt sich die Verschiedenheit in der Constitution des Methylanilins und Toluidins durch folgende Formeln graphisch darstellen:



$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_2\,H_3 \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Methylanilin}}; \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{14}H_7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.}_{\text{Toluidin.}}$$

Chlorwasserstoff-Methylanilin-Platinchlorid, $C_{14}H_7N . HCl + PtCl_2$, fällt als orangegelber krystallinischer Niederschlag, wenn man eine concentrirte chlorwasserstoffsaure Methylanilinlösung mit Platinchlorid versetzt. Es muss eiligst gewaschen und getrocknet werden, denn es zersetzt sich rasch unter Schwärzung. Bei Anwendung alkoholischer Lösung erhält man sogleich einen schwarzen harzartigen Niederschlag. Dieses Platindoppelsalz löst sich ausserordentlich leicht in Wasser.

Vinylanilin.

Acetylanilin von Natanson. Formel: $C_{16}H_9N = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_4H_3\\H\end{matrix}\right\}N$.

Behandelt man Anilin mit Chlorelayl in zugeschmolzenen Röhren bei 200° C., so wird die anfangs farblose Mischung tief blutroth. Hat man diese Operation einige Stunden fortgesetzt, so wird durch darauf folgendes Behandeln mit Wasser ein beträchtlicher Theil aufgelöst. Diese wässerige Lösung enthält chlorwasserstoffsaures Anilin und Natanson's Acetylanilin. Fällt man die Flüssigkeit durch Kali, so erhält man ein Gemenge ölartiger Tropfen Anilins und eines hellbraunen Niederschlages von Vinylanilin, der aber in Berührung mit Kali schnell roth und violett und endlich zersetzt wird. Man kann das Anilin von Vinylanilin in chlorwasserstoffsaurer Lösung durch Ammoniak trennen, da das letztere hierdurch nicht gefällt wird. Nach der Abscheidung dampft man die ammoniakalische Lösung zur Trockne ein und zieht das chlorwasserstoffsaure Vinylanilin mit absolutem Alkohol aus. Die alkoholische Lösung wird eingedampft und das zurückbleibende Salz nochmals in Wasser gelöst und dann durch Barytwasser zerlegt, worauf, um Zersetzung zu vermeiden, schnell filtrirt wird.

Das so erhaltene Vinylanilin ist ein hellbraunes, geschmack- und geruchloses Pulver, das leicht in Alkohol, nicht aber in Aether und Wasser löslich ist. Durch Verdunsten der alkoholischen Lösung kann es nicht krystallisirt erhalten werden, sondern bleibt als eine braune spröde Masse zurück. Mit salpetersaurem Silber und Ammoniak erwärmt, zeigt es Aldehydreaction. Das Vinylanilin löst sich in Säuren mit gelber Farbe, aber keines der Salze konnte bis jetzt krystallisirt erhalten werden.

Das Platinsalz ($C_{16}H_9N.HCl + PtCl_2$) dieser Base bildet gelbbraune Flocken, die ziemlich leicht in kochendem Wasser löslich sind, sich aber beim Erkalten wieder als amorphes Pulver ausscheiden.

Die Constitution dieser Verbindung ist zweifelhaft; die Formel $C_{16}H_9N$, repräsentirt Anilin, in dem entweder 1 Aeq. Wasserstoff durch das Radical C_4H_3, oder 2 Aeq. Wasserstoff durch Elayl, C_4H_4, ersetzt sind.

Das Radical C_4H_3 ist nach Natanson's Annahme Acetyl; es ist aber wahrscheinlicher das mit demselben isomere Vinyl.

Es verdient bemerkt zu werden, dass die Einwirkung des Bromelayls auf Anilin (Basset, unveröffentlichte Untersuchungen) die Bildung einer prachtvoll krystallisirten Verbindung veranlasst, welche ebenfalls nach der Formel $C_{16}H_9N$ zusammengesetzt ist. Wahrscheinlich wird die Fortsetzung dieser Untersuchung zeigen, dass die abweichenden Eigenschaften dieser beiden Anilinderivate auf der oben angedeuteten Constitutionsverschiedenheit beruhen.

β. Secundäre Amide entstanden durch Eintreten eines einatomigen elektronegativen Radicals.

Acetanilid.

Acetylphenylamin. Formel: $C_{16}H_9NO_2 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}N$ (Gerhardt), bildet sich sowohl bei der Einwirkung des Chloracetyls ($C_4H_3O_2Cl$),

als auch der wasserfreien Essigsäure auf Anilin. Jeder Tropfen des Chloracetyls, welcher in Anilin fällt, bringt Zischen hervor, die Mischung erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche nach dem Ausziehen des chlorwasserstoffsauren Anilins mit kaltem Wasser aus siedendem Wasser umkrystallisirt wird. Es bildet prächtige farblose Krystallblätter, die in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser, Alkohol und Aether ziemlich löslich sind; es schmilzt bei 112° C., erstarrt krystallinisch und lässt sich unverändert destilliren. Siedende Alkalien wirken darauf kaum ein. Schmelzende Alkalien entwickeln daraus Anilin.

Anisanilid.

Anilanisamid. Formel: $C_{28}H_{13}NO_4 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{16}H_7O_4 \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Cahours).

Seine Bildungsweise aus Anisylchlorid und wasserfreiem Anilin entspricht der des Benzanilids. Es schiesst in feinen Nadeln an, ist unlöslich in Wasser, in Alkohol löslich, und unverändert sublimirbar.

Benzanilid.

Anilobenzamid. Formel: $C_{26}H_{11}NO_2 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{14}H_5O_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Gerhardt).

Es entsteht durch Einwirkung von Chlorbenzoyl ($C_{14}H_5O_2Cl$) oder Benzoësäureanhydrid auf wasserfreies Anilin.

Benzoylchlorid wird tropfenweise mit Anilin zusammengebracht. Die Mischung färbt sich unter schwacher Wärmeentwickelung röthlich und erstarrt zu einer krystallinischen Masse, welche man mit Wasser auskocht, um das chlorwasserstoffsaure Anilin zu entfernen. Der Rückstand wird zur Abscheidung etwaiger Benzoësäure mit schwach alkalischem Wasser behandelt und alsdann aus siedendem Alkohol mehrmals umkrystallisirt und, falls er nicht farblos wurde, der Destillation unterworfen.

Wendet man Benzoësäureanhydrid an, so hat man die Reaction durch gelinde Wärme zu unterstützen. Das Gemisch von Anilin und Benzoësäureanhydrid entwickelt dann Wasserdämpfe und erstarrt zu einer prächtigen Krystallmasse von Benzanilid.

Es bildet weisse, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Krystallblättchen. Sie schmelzen und destilliren bei höherer Temperatur über. Durch Schmelzen mit Kali geht es unter Wasseraufnahme in Anilin über, welches sich entwickelt, und benzoësaures Kali, welches zurückbleibt. Wasserfreie Phosphorsäure verkohlt diesen Körper; es wurde keine dem Benzonitril correspondirende Anilinverbindung erhalten.

Nitrobenzanilid.

Formel: $C_{26}H_{10}N_2O_6 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{14}(H_4 . NO_4)O_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$(?). Nitrobenzoyl-Phenyl und Wasserstoff-Azotür. Scheint zu entstehen, wenn Nitrobenzoylchlorür mit Anilin zusammengebracht wird. Es findet bedeu-

tende Wärmeentwickelung statt, wobei sich unter Chlorwasserstoffsäureentwickelung eine feste Masse bildet, die aus Alkohol in schönen glänzenden Nadeln krystallisirt.

Benzochloranilid.

Chlorphenyl-Benzamid. Formel: $C_{26}H_{10}ClNO_2 = \left.\begin{matrix} C_{12}(H_4 . Cl) \\ C_{14}\ H_5O_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Engelhardt).

Chlorbenzoyl wirkt schon in gewöhnlicher Temperatur auf Chloranilin und entwickelt Chlorwasserstoffsäure. Um die Einwirkung zu beendigen, erhitzt man schwach und kocht die beim Erkalten erhärtende Masse mit Wasser und kohlensaurem Natron aus. Der Rückstand ist das Benzochloranilid, welches sich schwer in kochendem Alkohol löst und beim Erkalten in kleinen, durchsichtigen, sechsseitigen Tafeln krystallisirt.

Durch Erhitzen mit geschmolzenem Aetzkali wird diese Verbindung unter Entwickelung von Chloranilin zersetzt.

Benzonitranilid.

Nitrophenyl-Benzamid. Formel: $C_{26}H_{10}N_2O_6 = \left.\begin{matrix} C_{12}(H_4 . NO_4) \\ C_{14}H_5O_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Engelhardt und Zinin). Diese mit dem Nitrobenzanilid isomere Verbindung entsteht durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Alphanitranilin.

Uebergiesst man Alphanitranilin mit Chlorbenzoyl, so verliert es seine Farbe und wird weiss. Bei schwacher Erwärmung wird es unter Chlorwasserstoffsäureentwickelung gelöst und das Ganze erstarrt dann beim Erkalten zu einer harten krystallinischen Masse.

Wird diese feste Masse mit kochendem Wasser und einer Lösung von kohlensaurem Natron behandelt und der Rückstand in kochendem Alkohol gelöst, so scheidet sich beim Erkalten das Benzonitranilid in dünnen perlmutterglänzenden Tafeln aus.

Beim Erwärmen mit geschmolzenem Aetzkali zersetzt sich das Benzonitranilid und bildet eine braune Masse, welche nach dem Auflösen in Wasser bei Zusatz von Chlorwasserstoffsäure einen in Alkohol unlöslichen gallertartigen Niederschlag bildet.

Butyranilid.

Formel: $C_{20}H_{13}NO_2 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_8H_7\ O_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Gerhardt), bildet sich wie das Acetanilid bei Einwirkung von Chlorbutyryl ($C_8H_7O_2Cl$) oder wasserfreier Buttersäure auf Anilin. Nach Entfernung des überschüssigen Anilins mit chlorwasserstoffsäurehaltigem Wasser erhält man ein Oel, welches manchmal tagelang flüssig bleibt, aber beim Schütteln erstarrt; aus der Lösung desselben in siedendem schwachen Alkohol krystallisirt das Butyranilid in perlmutterglänzenden Blättern, die bei 90° C. schmelzen, ohne Zersetzung flüchtig sind, sich in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht lösen und sich gegen Kali ganz so wie das Acetanilid verhalten.

Caprylanilid

bildet sich bei der Einwirkung von wasserfreier Caprylsäure auf Anilin unter schwacher Wärmeentwickelung, wobei dieMasse nach einigen Tagen butterartig erstarrt, lässt sich aber nur schwierig rein darstellen.

Cinnanilid.

Anilocinnamid. Formel: $C_{30}H_{13}NO_2 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\ C_{18}H_7O_2\\ H\end{matrix}\right\} N$ (Cahours).

Entsteht, wie das Benzanilid, durch Behandlung von Cinnamylchlorid mit wasserfreiem Anilin; es krystallisirt in feinen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol löslichen Nadeln, welche unverändert destillirbar sind. — Siedende Kalilauge übt wenig Einfluss darauf; schmelzendes Kalihydrat verwandelt es unter Freiwerden von Anilin in zimmtsaures Kali.

Cumanilid.

Anilocuminamid. Formel: $C_{32}H_{17}NO_2 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\ C_{20}H_{11}O_2\\ H\end{matrix}\right\} N$ (Cahours).

Es wird, analog dem Benzanilid, durch Einwirkung von wasserfreiem Anilin auf Cumylchlorid erhalten und bildet lange seidenglänzende Nadeln vom Ansehen der Benzoësäure, welche sich in Alkohol lösen, im Wasser unlöslich sind.

Cyananilid.

Formel: $C_{14}H_6N_2 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\ C_2N\\ H\end{matrix}\right\} N$ (Cahours und Cloëz). Diese Verbindung wird gebildet, wenn reines gasförmiges Chlorcyan (C_2NCl) auf wasserfreies in Aether gelöstes Anilin wirkt.

Leitet man gut getrocknetes Chlorcyangas in eine wasserfreie ätherische Lösung von Anilin und kühlt das Gefäss durch Eis gehörig ab, so bildet sich nach einiger Zeit ein krystallinischer Niederschlag, der sich allmälig vermehrt und aus reinem chlorwasserstoffsauren Anilin besteht. Wird dieser Niederschlag durch Filtriren getrennt und die Mutterlauge im Wasserbade der Destillation unterworfen, so entweicht der Aether und es bleibt eine zähe, beim Erkalten fest werdende Masse zurück. Dieselbe ist röthlich, zerreiblich, von muscheligem Bruche und durchsichtig wie Colophonium, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dieser Körper ist das Cyananilid und verwandelt sich, in Alkohol- oder Aether-Lösung mit Wasser in Berührung gebracht, in eine zähe Masse, die allmälig krystallinisch und fest wird. Dies ist Carbamid-Carbanilid (S. 1086).

Anhangsweise mögen hier noch das Chlorcyananilid und das Fluosilicanilid eine Stelle finden, deren Constitution bis jetzt zweifelhaft ist.

Chlorcyananilid.

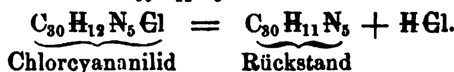
Anilochlorcyanamid. Formel: $C_{30}H_{12}N_5Cl$ (Laurent).

Durch Zusammentreffen von Anilin mit festem Chlorcyan erzeugt sich ein Product, welches den Namen Chlorcyananilid erhalten hat. Ueber seine Natur herrschen Zweifel. Der Formel nach lässt es sich als eine Verbindung von 1 Aeq. Chlorcyan mit 2 Aeq. Cyananilid betrachten, welche aber nur wenig Wahrscheinlichkeit hat.

Zu seiner Darstellung wird pulverisirtes Chlorcyan ($C_6N_3Cl_3$) langsam in eine Mischung von Anilin, lauem Wasser und Alkohol (um das Anilin in Auflösung zu halten) eingetragen; das Chlorcyananilid schlägt sich augenblicklich in Gestalt einer weissen Masse nieder, welche man nur mit Wasser und Alkohol zu waschen braucht:

Die Einwirkung des Anilins auf Chlorcyan ist der des Ammoniaks vollkommen analog.

Das Chlorcyananilid bildet kleine längliche Blättchen, ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. Beim Erhitzen schmilzt es und erstarrt krystallinisch. Es kann nicht unverändert destillirt werden. Wird das Chlorcyananilid über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so verliert es nach und nach seine Flüssigkeit; es entwickeln sich Blasen von Chlorwasserstoffsäure, und der Rückstand gleicht dem getrockneten Eiweiss. Aus dem Gewichtsverlust (11,8 Proc.), welchen das Chlorcyananilid durch Erhitzen erleidet, berechnet Laurent für den Rückstand die Formel $C_{30}H_{11}N_5$:



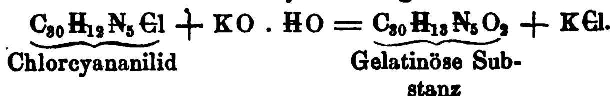
$$\underbrace{C_{30}H_{12}N_5Cl}_{\text{Chlorcyananilid}} = \underbrace{C_{30}H_{11}N_5}_{\text{Rückstand}} + HCl.$$

Dieser Rückstand lässt sich als eine Verbindung von 1 Aeq. Anilin mit 1 Aeq. Anilomellan betrachten:



$$C_{30}H_{11}H_5 = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{C_{18}H_4N_4}_{\text{Anilomellan.}}$$

Diese Versuche bedürfen indessen der Bestätigung. — Das Chlorcyananilid löst sich langsam in siedender Kalilauge. Salpetersäure fällt aus dieser Lösung einen flockigen weissen Niederschlag, welcher in Ammoniak unlöslich ist, sich aber in heisser verdünnter Salpetersäure löst. Aus dieser Lösung scheidet sich der neue Körper beim Erkalten wieder in Gestalt eines gelatinösen Niederschlages ab, welche Substanz Laurent für $C_{30}H_{13}N_5O_2$ hält. Die Einwirkung würde alsdann dem Verhalten des Chlorcyanamids gleichen:



$$\underbrace{C_{30}H_{12}N_5Cl}_{\text{Chlorcyananilid}} + KO . HO = \underbrace{C_{30}H_{13}N_5O_2}_{\text{Gelatinöse Substanz}} + KCl.$$

Die gelatinöse Substanz liesse sich als eine Art Anilo-Ammelin betrachten. Indessen hat die Analyse zwei Procente Kohlenstoff zu wenig geliefert, so dass weitere Untersuchungen nöthig sind.

Fluosilicanilid.

Anilo-Fluosilicamid. Formel: $C_{48}H_{38}N_4O_8SiF_{11}$ (?) (Laurent und Delbos).

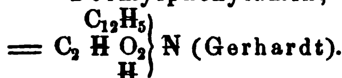
Durch Einwirkung von Fluorsiliciumgas auf wasserfreies Anilin

verwandelt sich dieses in eine feste, gelblich weisse Masse, welche sublimirbar ist. 5 Aeq. Anilin absorbiren hierbei 4 Aeq. Fluorsiliciumgas. Das Product wird mit Aether gewaschen, darauf mit Alkohol ausgekocht, gepresst, getrocknet und bei einer gelinden Temperatur in einer Röhre sublimirt. Durch die obige Behandlung mit Alkohol wird Wasser assimilirt und neben Fluosilicanilid fluorwasserstoffsaures Anilin gebildet:

Das Fluosilicanilid ist in siedendem Alkohol nur wenig löslich und schlägt sich daraus beim Erkalten in kleinen glänzenden Blättchen nieder. Wasser zerlegt die Verbindung unter Bildung von Fluorwasserstoffsäure, fluorwasserstoffsaurem Anilin und Ausscheidung von Kieselerde.

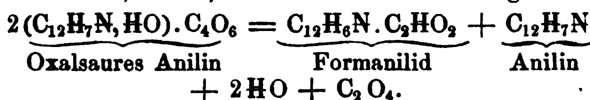
Formanilid.

Formylphenylamin, Aniloformamid. Formel: $C_{14}H_7NO_2$



$$= \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_2\,H\,O_2 \\ H \end{matrix}\right\} N \text{ (Gerhardt).}$$

Wird durch trockene Destillation des (unreinen) oxalsauren Anilins neben Oxanilid, Anilin, Wasser und Kohlensäure gebildet:

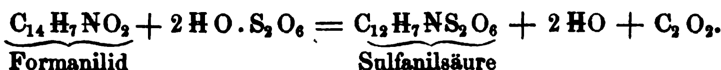


$$\underbrace{2(C_{12}H_7N, HO).C_4O_6}_{\text{Oxalsaures Anilin}} = \underbrace{C_{12}H_6N.C_2HO_2}_{\text{Formanilid}} + \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + 2HO + C_2O_4.$$

Die alkoholische Lösung von Formanilid, welche man durch Auskochen des rohen Destillationsproductes des oxalsauren Anilins erhält, (s. Oxanilid S. 1090) wird zur Trockne destillirt und der Rückstand im Wasser aufgenommen, wobei eine rothe Materie zurückbleibt. Die wässerige Lösung setzt beim freiwilligen Verdunsten rechtwinklige Prismen von Formanilid ab.

Das Formanilid löst sich leicht in Wasser, namentlich in warmem, leichter noch in Alkohol. Auch von Aether wird es gelöst. Diese Lösungen sind schwach bitter, ohne Reaction. Trockenes Formanilid schmilzt bei 46° C., bleibt aber alsdann bei niederer Temperatur längere Zeit flüssig und wird erst bei Berührung mit einem starren Körper wieder fest. Es ist mit dem Benzamid isomer.

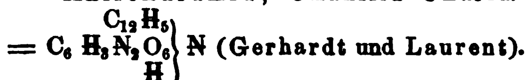
Durch Kochen mit Kali wird das Formanilid unter Wasseraufnahme zerlegt in Anilin und ameisensaures Kali. — Concentrirte Schwefelsäure verwandelt es unter Entwickelung von Kohlenoxyd in Sulfanilsäure:



$$\underbrace{C_{14}H_7NO_2}_{\text{Formanilid}} + 2HO.S_2O_6 = \underbrace{C_{12}H_7NS_2O_6}_{\text{Sulfanilsäure}} + 2HO + C_2O_2.$$

Oxaluranilid.

Aniloxuramid, Oxanilid-Oxurid. Formel: $C_{18}H_9N_3O_6$



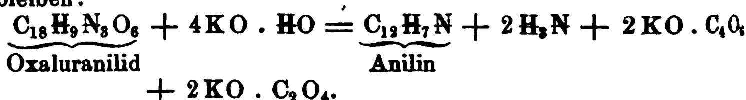
$$= \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_6\,H_3N_2O_6 \\ H \end{matrix}\right\} N \text{ (Gerhardt und Laurent).}$$

Dieser Körper entsteht durch die Einwirkung des wasserfreien Anilins auf Parabansäure ($C_6H_2N_2O_6$).

Man erhitzt zu diesem Zwecke trockene Parabansäure mit wasser-

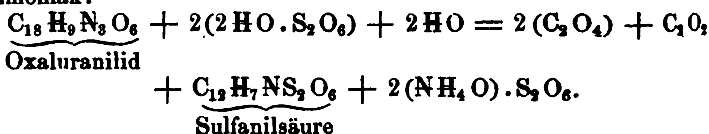
freiem Anilin, wobei das Gemenge zu einer krystallinischen Masse gesteht, ohne dass sich Wasser entwickelt. Durch Kochen mit Alkohol wird freies Anilin oder freie Parabansäure entfernt, während die reine Substanz zurückbleibt. Man erhält denselben Körper durch Zusatz von Anilin zu einer siedenden Parabansäurelösung. Nach einigen Stunden scheidet er sich in krystallinischen Flocken aus.

Es ist ein geruch- und geschmackloser krystallinischer Körper, unlöslich in siedendem Wasser und fast unlöslich in siedendem Alkohol. Beim Erhitzen schmilzt es und zerlegt sich bei höherer Temperatur unter Ausstossung scharfer Dämpfe, denen Blausäure beigemischt ist. Durch gelindes Erhitzen mit Kalihydrat wird es in Anilin und Ammoniak zerlegt, während oxalsaures und kohlensaures Kali zurückbleiben:



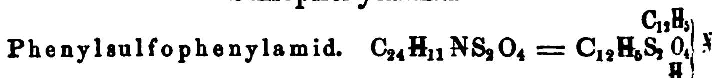
$$\underbrace{C_{18}H_9N_3O_6}_{\text{Oxaluranilid}} + 4KO.HO = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + 2H_3N + 2KO.C_2O_4 + 2KO.C_2O_4.$$

Durch Einwirkung von siedender concentrirter Schwefelsäure verwandelt sich das Oxaluranilid unter Entwickelung von Kohlensäure und Kohlenoxyd in ein Gemenge von Sulfanilsäure und schwefelsaurem Ammoniak:



$$\underbrace{C_{18}H_9N_3O_6}_{\text{Oxaluranilid}} + 2(2HO.S_2O_6) + 2HO = 2(C_2O_4) + C_2O_2 + \underbrace{C_{12}H_7NS_2O_6}_{\text{Sulfanilsäure}} + 2(NH_4O).S_2O_6.$$

Sulfophenylanilid.



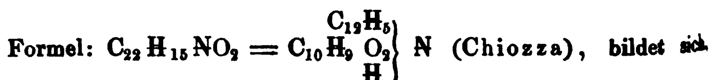
Phenylsulfophenylamid. $C_{24}H_{11}NS_2O_4 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{12}H_5S_2O_4 \\ H \end{matrix}\right\} N$

(Biffi).

Bringt man Chlorsulfophenyl mit Anilin in Berührung, so tritt lebhafte Wärmeentwickelung ein, indem eine ölige Flüssigkeit entsteht, welche aus der alkoholischen Lösung in amethystfarbenen Prismen mit Pyramidenflächen krystallisirt.

Das Sulfophenylanilid ist leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in Wasser, schmilzt bei 110°C. und bildet in siedendem Wasser ein schweres Oel.

Valeranilid.



Formel: $C_{22}H_{15}NO_2 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{10}H_9O_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$ (Chiozza), bildet sich, wenn wasserfreie Valeriansäure mit Anilin zusammengebracht wird. Es krystallisirt in glänzenden rectangulären Blättern, schmilzt bei 115°C. und destillirt grösstentheils unverändert bei 220°C. In siedendem Wasser schmilzt es zu klaren Tropfen, löst sich darin aber nur wenig, in Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Beim Erkalten der Lösung in siedendem verdünnten Weingeist scheidet es sich manchmal in öligen Tropfen ab, die lange Zeit flüssig bleiben, bei Bewegung des Gefässes aber sogleich erstarren. Concentrirtes siedendes Kali wirkt

ar schwierig darauf ein, schmelzendes Aetzkali entwickelt daraus .nilin.

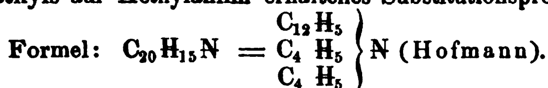
c. Tertiäre Amide.

aa. Vertretung des Wasserstoffs durch einatomige Radicale.

α. Durch einatomige elektropositive Radicale.

Biäthylanilin.

Organische Salzbase. Durch Einwirkung des Bromäthyls oder Jodäthyls auf Aethylanilin erhaltenes Substitutionsproduct des Anilins.



Formel: $C_{20}H_{15}N = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_4\ H_5 \\ C_4\ H_5 \end{matrix}\right\} N$ (Hofmann).

Die Erscheinungen, welche die Einwirkung des Bromäthyls auf das Aethylanilin darbietet, gleichen denen, welche man in der entsprechenden Behandlung des Anilins beobachtet. Die Reaction ist nur weniger energisch, d. h. ein zweites Wasserstoffäquivalent im Anilin lässt sich weniger leicht entfernen und ersetzen. Bei gewöhnlicher Temperatur verfliessen 4 bis 5 Tage, ehe die Ausscheidung von Krystallen beginnt. Ihre Bildung wird indess durch Anwendung einer mässigen Wärme wesentlich beschleunigt. Es ist rathsam, einen Ueberschuss von Bromäthyl anzuwenden, um die Bildung einer einzigen Verbindung zu erzielen. Die Mischung färbt sich lichtgelb und alsdann allmälig braun. Nach Verlauf von 4 bis 5 Tagen setzen sich vierseitige Tafeln von beträchtlicher Grösse und bemerkenswerther Schönheit ab, welche bromwasserstoffsaures Biäthylanilin sind. Die Mutterlauge ist gefärbtes Bromäthyl, welches beim Verdampfen nur geringe Mengen derselben Krystalle hinterlässt.

Die Reindarstellung des Biäthylanilins gleicht derjenigen des Aethylanilins (S. 1058), dessen physikalische Eigenschaften durch den Eintritt des neuen Aethyläquivalents ebenfalls nur leicht modificirt worden sind. Das specif. Gewicht wurde bei 18° C. zu 0,939 gefunden, also eine geringe Abnahme, wenn man es mit dem des Aethylanilins (0,954) vergleicht. Dagegen wurde ein um beinahe 10° C. höherer Siedepunkt beobachtet. Das Biäthylanilin siedet vollkommen constant bei 213,5° C. Diese Base unterscheidet sich von dem Aethylanilin überdies dadurch, dass sie, der Luft ausgesetzt, völlig klar und farblos bleibt, — gleicht aber diesem Körper in ihrem Verhalten gegen Fichtenholz und Chlorkalklösung.

Bromwasserstoffsaures Biäthylanilin: $C_{20}H_{15}N . HBr$. Es ist ausserordentlich löslich und gleicht in jeder Beziehung der entsprechenden Aethylanilinverbindung.

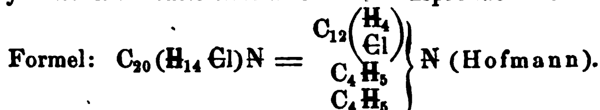
Beim gelinden Erwärmen schmilzt dieses Salz und sublimirt wie das entsprechende Anilin- und Aethylanilinsalz. Beim raschen Erhitzen verwandelt es sich seiner ganzen Masse nach in ein farbloses Oel, welches überdestillirt und aus einer Mischung gleicher Aequivalente Bromäthyl und Aethylanilin besteht. Nur ein kleiner Theil des Salzes entgeht dieser Zersetzung und condensirt sich nach vollendeter Operation in Gestalt eines silberglänzenden Krystallnetzes, welches sich an den Wänden der Retorte anlegt. Bei der Destillation erhält man also wieder die Bestandtheile, aus denen sich das Salz ursprünglich bildete und welche sich, wenn man sie längere Zeit in Berührung liesse, wieder in brom-

wasserstoffsaures Biäthylanilin verwandeln würden. Dieses eigenthümliche Verhalten des bromwasserstoffsauren und wahrscheinlich aller Salze der äthylirten Aniline gestattet uns, die verschiedenen Aethyläquivalente aus dem System in derselben Weise herauszuziehen, wie sie hineingeschoben wurden.

Chlorwasserstoff-Biäthylanilin-Platinchlorid: $C_{20}H_{15}N . HCl + PtCl_2$. Dieses Salz gleicht der entsprechenden Aethylanilinverbindung; es scheidet sich auf Zusatz von concentrirtem Platinchlorid zu chlorwasserstoffsaurem Aethylanilin in Form eines braungelben Oeles aus, welches alsbald zu einer harten Krystallmasse erstarrt. Beim Vermischen mässig verdünnter Lösungen setzen sich nach einiger Zeit gelbe, kreuzförmig vereinte Krystalle desselben Salzes ab. Es ist viel weniger löslich in Wasser und Alkohol als das Aethylanilinsalz. Die übrigen Salze des Biäthylanilins sind nicht genauer untersucht; sie gleichen sehr den entsprechenden Aethylanilinsalzen.

Biäthylchloranilin.

Organische Salzbase. Durch Einwirkung des Bromäthyls auf Aethylchloranilin entstandenes Substitutionsproduct des Anilins.



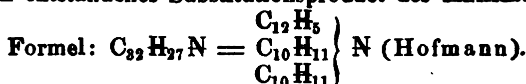
Formel: $C_{20}(H_{14}Cl)N = \left.\begin{matrix} C_{12}\begin{pmatrix} H_4 \\ Cl \end{pmatrix} \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N$ (Hofmann).

Darstellung und Eigenschaften dieser Base sind denen des Aethylchloranilins vollkommen analog.

Chlorwasserstoff-Biäthylchloranilin-Platinchlorid: $C_{20}(H_{14}Cl)N . HCl + PtCl_2$. Dieses Salz wird als ein gelber krystallinischer Niederschlag beim Vermischen des chlorwasserstoffsauren Salzes mit Platinchlorid gefällt.

Biamylanilin.

Organische Salzbase. Durch Einwirkung des Bromäthyls auf Amylanilin entstandenes Substitutionsproduct des Anilins.



Formel: $C_{32}H_{27}N = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{10}H_{11} \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} N$ (Hofmann).

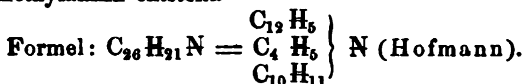
Eine Mischung von Amylanilin und Bromamyl der Siedetemperatur des Wassers ausgesetzt, erstarrt nach einigen Tagen zu einer krystallinischen Masse von bromwasserstoffsaurem Biamylanilin, welches auf die gewöhnliche Weise rein dargestellt wird.

Das Biamylanilin gleicht in jeder Beziehung dem Amylanilin; sein Siedepunkt liegt zwischen 275° und 280° C. Die Salze sind wo möglich noch unlöslicher als die der letzteren Base. Das Biamylanilin scheint in Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure unlöslich zu sein; die ölige Schicht, welche sich auf der Oberfläche der Säure ansammelt, besteht aber aus nichts anderem, als dem Salze der Base mit diesen Säuren.

Chlorwasserstoff-Biamylanilin-Platinchlorid: $C_{32}H_{27}N . HCl + PtCl_2$. Scheidet sich beim Vermischen von Platinchlorid mit chlorwasserstoffsaurem Biamylanilin als ein gelbes öliges Liquidum aus, welches schnell zu einer ziegelrothen Krystallmasse erhärtet.

Aethylamylanilin.

Amyläthylanilin. Organische Salzbase, welche sowohl durch Einwirkung des Bromäthyls auf Amylanilin als auch des Bromamyls auf Aethylanilin entsteht.



Formel: $C_{26}H_{21}N = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} N$ (Hofmann).

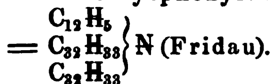
Die Bildung erfolgt bei der Temperatur des siedenden Wassers in zwei bis drei Tagen. Die Darstellung dieser Verbindung ist der des Biamylanilins analóg.

Das Amyläthylanilin ist eine ölige Flüssigkeit, welche die Eigenschaften der übrigen zu dieser Gruppe gehörenden Körper zeigt. Es siedet bei 262° C. Diese Base bildet schön krystallisirende Salze mit Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure. Das bromwasserstoffsaure Salz — gleichviel wie das zu seiner Darstellung verwendete Amyläthylanilin erhalten worden war — lieferte bei der trockenen Destillation Bromamyl und Aethylanilin.

Chlorwasserstoff-Aethylamylanilin-Platinchlorid, $C_{26}H_{21}N, HCl + PtCl_2$ scheidet sich als eine orangegelbe salbenartige Masse aus, welche rasch krystallisirt. Dieses Salz schmilzt im Wasserbade, ohne sich zu zersetzen.

Bicetylanilin.

Bicetylphenylamin, Organische Salzbase. Formel: $C_{76}H_{71}N$



$= \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{32}H_{33} \\ C_{32}H_{33} \end{matrix}\right\} N$ (Fridau).

Man setzt ein Gemenge von Cetylanilin und Cetyljodür nach gleichen Aequivalenten einer Temperatur von 110° C. aus. Die Reaction findet leicht statt und es bildet sich jodwasserstoffsaures Bicetylanilin, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Die Reinigung dieses Salzes und der darin enthaltenen Base gelingt nur schwierig. Man behandelt das jodwasserstoffsaure Salz zuerst mit etwas warmem Alkohol, um eine färbende Substanz hinwegzunehmen und zersetzt es dann durch eine siedende weingeistige Lösung von Aetzkali. Die abgeschiedene Base wird in chlorwasserstoffsaures Salz verwandelt und dieses aus Alkohol umkrystallisirt, bis es farblos geworden, und dann wie vorher durch Aetzkali zersetzt.

Das Bicetylanilin ist dem Cetylanilin (S. 1062) sehr ähnlich, schmilzt aber leichter als dieses und die geschmolzene Masse erstarrt gewöhnlich erst nach längerer Zeit, wenn man sie nicht der Kälte aussetzt.

Es ist schwer löslich in Alkohol, selbst in siedendem und setzt sich daraus in krystallinischen Warzen ab.

Chlorwasserstoffsaures Bicetylanilin ist körnig krystallisirbar.

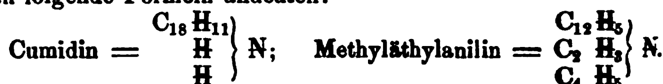
Chlorwasserstoff-Bicetylanilin-Platinchlorid: $C_{76}H_{71}N . HCl . PtCl$. Das chlorwasserstoffsaure Salz giebt mit Platinchlorid einen weisslichen Niederschlag, der sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol zersetzt, jedoch aus Aether ohne Veränderung umkrystallisirt werden kann.

Jodwasserstoffsaures Bicetylanilin scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in krystallinischen Warzen ab.

Methyläthylanilin.

Wenn man Aethylanilin mit Jodmethyl behandelt, so bildet sich ein dem Amyläthylanilin analoges gemischtes Substitutionsproduct des Anilins in Verbindung mit Jodwasserstoffsäure. Durch Zusatz von Kali erhält man eine dem Methylanilin ähnliche Base, welche mit den Säuren Salze von ausserordentlicher Löslichkeit bildet.

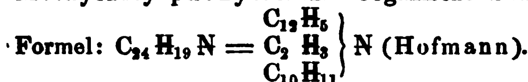
Selbst das Platinsalz scheidet sich erst aus sehr concentrirten Lösungen und alsdann nur in öliger Form aus. Es ist keine Verbindung des Methyläthylanilins analysirt worden, allein man kann nicht zweifeln, dass es nach der Formel $C_{18}H_{13}N$ zusammengesetzt ist. Es ist also dem Cumidin isomer. Die Verschiedenheit in der Constitution lässt sich durch folgende Formeln andeuten:



$$\text{Cumidin} = \left.\begin{matrix} C_{18}H_{11} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N; \quad \text{Methyläthylanilin} = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_2\ H_3 \\ C_4\ H_5 \end{matrix}\right\} N.$$

Methylamylanilin.

Methylamylphenylamin. Organische Salzbase.

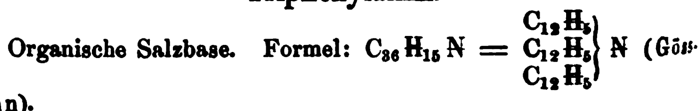


$$\text{Formel: } C_{24}H_{19}N = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_2\ H_3 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} N \text{ (Hofmann).}$$

Entsteht bei der Zersetzung des Methyläthylamylophenylammonium-oxydhydrats (S. 1116) in der Wärme. Es ist ein im Wasser beinahe unlösliches Oel von angenehmem, dem Amylanilin ähnlichem Geruch.

Das Platindoppelsalz $C_{24}H_{19}N . HCl, PtCl_2$ ist ein krystallinischer Niederschlag.

Triphenylamin.



$$\text{Organische Salzbase. Formel: } C_{36}H_{15}N = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{12}H_5 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} N \text{ (Gössmann).}$$

Diese Base ist bis jetzt noch nicht direct aus Anilin oder einer Phenylverbindung dargestellt worden, bildet sich aber bei der Destillation des schwefligsauren Zimmtsäurealdehyd-Ammoniaks mit Kalk.

Es geht bei dieser Operation ein öliges gelbes, bei zu starker Hitze dunkelbraunes Destillat und eine wässerige Flüssigkeit über.

Das Destillat enthält Triphenylamin, Ammoniak, Zimmtöl, Benzol und andere Kohlenwasserstoffe. Durch Kochen des rohen Destillats mit Kalilauge oder kohlensaurem Natron entfernt man das Ammoniak und die Kohlenwasserstoffe (?), hierauf durch Waschen mit Wasser das Aetzkali, und destillirt dann den vom Wasser möglichst befreiten öligen Rückstand bei sehr vorsichtig gesteigerter Temperatur.

Die reine Base ist ölig; an der Luft und in Gegenwart von Feuchtigkeit wird sie gelb und röthlich, und zersetzt sich zum Theil, wenn schnell zum Sieden erhitzt. Sie ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, reagirt alkalisch und riecht schwach nach Zimmtöl. Die Salze besonders in Lösung zersetzen sich leicht unter Bildung eines rothen Farbstoffes, welcher die Krystallisation derselben ungemein erschwert.

Chlorwasserstoffsaures Triphenylamin, erhalten durch

Jebergiessen der farblosen Base mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, bildet eine ölige Flüssigkeit, die bei Zusatz von 95procentigem Alkohol krystallinisch blättrig erstarrt. In absolutem Alkohol und wasserfreiem Aether ist dieses Salz schwierig, aber leicht in Wasser und gewöhnlichem Weingeist löslich. Die Lösung verändert sich bei Luftzutritt ziemlich rasch, das trockene Salz hält sich aber unter Luftabschluss.

Beständiger scheinen die Platindoppelsalze dieser Base zu sein; man kennt deren zwei: das chlorwasserstoffsaure Triphenylamin-Platinchlorid und das Platinchlorid-Triphenylamin. Chlorwasserstoff-Triphenylamin-Platinchlorid, $C_{36}H_{15}N . HCl + PtCl_2$, scheidet sich bei Zusatz einer nicht zu concentrirten neutralen Lösung von Platinchlorid in Alkohol zur alkoholischen Lösung der Base, als dunkelgelber flockiger Niederschlag aus, der, mit Aether-Alkohol gewaschen, seine lockere Beschaffenheit beibehält, beim Waschen mit gewöhnlichem Alkohol harzartig zusammenbackt, aber in 75- bis 80procentigem Alkohol leicht löslich ist und aus der dunkelgelben Lösung über Schwefelsäure in glasglänzenden kastanienbraunen Krystallen des regulären Systems sich ausscheidet.

Platinchlorid-Triphenylamin, $C_{36}H_{15}N + PtCl_2$(?), scheidet sich beim Vermischen von Platinchlorid und Triphenylamin in alkoholischer Lösung als gelbes, körnig krystallinisches Salz aus, welches der vorhergehenden Verbindung ziemlich ähnlich ist.

Jodäthyl wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Triphenylamin, schneller noch bei 100° C., und es bildet sich Jod-Triphenyläthylammonium (S. 1116).

β. Vertretung des Wasserstoffs durch einatomige elektronegative Radicale.

Bibenzoylanilid.

Bibenzanilid, Bibenzoylphenylamid, Phenylbibenzamid.

Formel: $C_{40}H_{15}NO_4 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{14}H_5O_2 \\ C_{14}H_5O_2 \end{matrix}\right\} N$ (Gerhardt und Chiozza).

Wird Benzanilid (S. 1065) mit Chlorbenzoyl zusammengebracht und erwärmt, so entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure und es bildet sich Bibenzanilid.

Die anfangs flüssige, nach dem Erkalten erstarrte Masse wird mit kohlensaurem Natron digerirt, um das überschüssige Chlorbenzoyl zu entfernen und der Rückstand in kochendem Weingeist gelöst. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich feine glänzende Nadeln aus, die zuweilen zu Körnern vereinigt sind. Das Bibenzanilid ist in kaltem Alkohol nur wenig löslich.

Vertretung des Wasserstoffs durch einatomige elektropositive und elektronegative Radicale.

Cyanäthylanilid.

Aethylcyananilin: $C_{18}H_{10}N_2 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_2N \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N$ (Cahours u. Cloëz).

Behandelt man Aethylanilin auf gleiche Weise mit gasförmigen Chlorcyan, wie bei der Darstellung des Cyananilids aus Anilin (S. 1067) angegeben

wurde, so erhält man chlorwasserstoffsaures Aethylanilin und eine klare Flüssigkeit, die ohne Zersetzung flüchtig ist, bei 271° C. siedet und ihrer Zusammensetzung nach als das Cyanäthylanilid zu betrachten ist. Diese Verbindung verhält sich wie eine schwache Base und giebt mit Platinchlorid ein in schön orangerothen Prismen krystallisirendes Doppelsalz.

Methylanilin und Amylanilin bilden unter Einwirkung des gasförmigen Chlorcyans in ätherischer Lösung ganz ähnliche Producte.

bb. Vertretung des Wasserstoffs durch zweiatomige Radicale.

α. Durch zweiatomige elektropositive Radicale.

Stilbylanilin.

Stilbylphenylamin, Benzoylanilin: $C_{26}H_{11}N = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ (C_{14}H_6)'' \end{matrix}\right\} N$ (Laurent und Gerhardt).

Bei Mischung nahezu gleicher Volume von Anilin und Bittermandelöl (beide wasserfrei) und Erwärmen scheidet sich Wasser ab und das Product erstarrt, sich selbst überlassen (oder nach dem Eingiessen in Wasser), zu einer Krystallmasse, welche man nach dem Auspressen durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol oder durch Destillation reinigt. Diese Verbindung, Benzoylanilid, ist unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether, geschmack- und geruchlos, leicht schmelzbar, bei einer sehr hohen Temperatur ohne Zersetzung siedend; ihre Zusammensetzung ist $C_{26}H_{11}N$, ihre Bildung erklärt sich durch die Gleichung $C_{14}H_6O_2 + C_{12}H_7N = C_{26}H_{11}N + 2HO$. Mit Essigsäure oder Chlorwasserstoffsäure in Berührung wird das Benzoylanilid flüssig. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es in der Wärme gelöst und Wasser scheidet aus der Lösung Bittermandelöl, während es schwefelsaures Anilin auflöst; Salpetersäure zersetzt es in entsprechender Weise. Brom zersetzt es in alkoholischer Lösung lebhaft; aus der sich selbst überlassenen Flüssigkeit krystallisirt Tribromanilin.

Elaylanilin (Elaylphenylamin) s. o. Vinylanilin.

β. Vertretung durch zweiatomige elektronegative Radicale.

Camphoranil.

Anilocamphorimid; Phenylcamphorimid. Formel: $C_{32}H_{19}NO_4$ $= \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ (C_{20}H_{14}O_4)'' \end{matrix}\right\} N$ (Gerhardt und Laurent).

Wird durch Einwirkung der Wärme auf saures camphorsaures Anilin gebildet, wobei 4 Aeq. Wasser austreten, und bleibt bei der Bereitung des Ammoniaksalzes der Camphoranilsäure (S. 1099) auf dem Filter zurück. Aus Aether umkrystallisirt, schiesst es in glänzenden, häufig zolllangen Nadeln an. Es ist unlöslich im Wasser, löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 116°C. Am schönsten krystallisirt erhält man es aus siedendem, stark verdünntem Alkohol. In dieser Lösung erzeugt salpetersaures Silberoxyd und Ammoniak einen krystallinischen Niederschlag, welcher wahrscheinlich Camphoranil-Silberoxyd ist.

Wässerige Kalilauge greift das Camphoranil nicht an. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt sich Anilin unter Bildung von

camphorsaurem Kali. — Durch Behandlung mit Ammoniak entsteht unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser Camphoranilsäure.

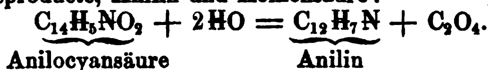
Carbanil.

Anilocyansäure, Anilcarbimid, Phenylcarbimid, cyansaures Phenyl. Formel: $C_{14}H_5NO_2 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ (C_2\,O_2)'' \end{matrix}\right\} N$ oder $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_2\,N \end{matrix}\right\} O_2$ (**Hofmann**).

Wie die beiden Formeln zeigen, schmiegt sich diese Verbindung sowohl dem Ammoniaktypus als auch dem Wassertypus an. Vom ersteren Gesichtspunkte betrachtet, ist sie ein wahres Anil und soll deshalb hier abgehandelt werden, obgleich sie ihrem chemischen Verhalten nach häufig auch die Anschauungsweise rechtfertigt, nach der sie als cyansaures Phenyl erscheinen würde.

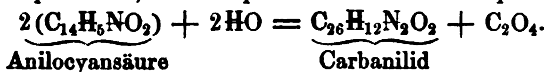
Diese Verbindung bildet sich neben anderen Producten bei der trockenen Destillation des Melanoximids (S. 1051) in Folge eines sehr complicirten Processes. Sie erzeugt sich ferner, obwohl nur in geringer Menge, wenn das Oxanilid (S. 1090) entweder allein oder mit wasserfreier Phosphorsäure der Destillation unterworfen wird. Spuren dieses Körpers, nur durch seinen charakteristischen Geruch erkennbar, bilden sich in mannigfachen Processen, beim Auflösen des Cyananilins und Bicyanomelanilins in Säuren u. s. w. Das rohe Product der Destillation des Melanoximids, welchem stets Carbanilid beigemengt ist, wird einer niedrigen Temperatur ausgesetzt, durch ein dünnes Filter gepresst, wobei beinahe alles Carbanilid zurückbleibt und in völlig trockenen Gefässen rectificirt. Wasserhelle, leichtbewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit von äusserst heftigem, zu Thränen reizendem Geruche, der gleichzeitig an den des Anilins, des Cyans und der Cyanwasserstoffsäure erinnert, und namentlich auch die letzterer Verbindung eigenthümliche erstickende Wirkung im Schlunde hervorbringt. Der Siedepunkt liegt zwischen 178° und 180° C.

In Berührung mit Alkalien und Säuren assimilirt die Anilocyansäure 2 Aeq. Wasser, die Carbanilsäure (Anthranilsäure) aber, welche der Analogie gemäss in diesem Falle entstehen sollte, zerfällt in ihre Zersetzungsproducte, Anilin und Kohlensäure:



$$\underbrace{C_{14}H_5NO_2}_{\text{Anilocyansäure}} + 2\,HO = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + C_2O_4.$$

Mit Wasser allein erleidet die Anilocyansäure eine ähnliche Veränderung; 2 Aeq. zerlegen sich nämlich, unter Zuziehung der Elemente von 2 Aeq. Wasser, in 1 Aeq. Carbanilid und 1 Aeq. Kohlensäure:



$$\underbrace{2\,(C_{14}H_5NO_2)}_{\text{Anilocyansäure}} + 2\,HO = \underbrace{C_{26}H_{12}N_2O_2}_{\text{Carbanilid}} + C_2O_4.$$

Diese Gleichung repräsentirt das Endresultat, aber es zerlegt sich offenbar 1 Aeq. Anilocyansäure mit Wasser in Kohlensäure und Anilin, welches letztere sich ein zweites noch unzerlegtes Anilocyansäure-Aequivalent aneignet. Zusatz von Anilin zu Anilocyansäure bedingt in der That die augenblickliche Ausscheidung von Carbanilid:



$$\underbrace{C_{14}H_5NO_2}_{\text{Anilocyansäure}} + \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} = \underbrace{C_{26}H_{12}N_2O_2}_{\text{Carbanilid.}}$$

Durch die Einwirkung des Ammoniaks wird die Anilocyansäure in Carbamid-Carbanilid verwandelt:



$$\underbrace{C_{14}H_5NO_2}_{\text{Anilocyansäure}} + NH_3 = \underbrace{C_{14}H_8N_2O_2}_{\text{Carbamid-Carbanilid.}}$$

In ähnlicher Weise scheinen alle dem Ammoniak analogen, flüchtigen Basen zu wirken. Cumidin, Toluidin und selbst Leucolin erzeugen damit krystallinische Substanzen, welche wahrscheinlich Doppelverbindungen von Carbanilid mit Carbocumidid, Carbotoluidid, Carboleucolid sind.

Die Anilocyansäure verbindet sich unter beträchtlicher Wärmeentwickelung direct mit den verschiedenen Alkoholen zu krystallinischen leicht schmelzbaren ätherartigen Körpern, welche die Zusammensetzung der Anthranilsäure-Aether haben und damit wahrscheinlich identisch sind.

Methylverbindung: $C_{16}H_9NO_4 = C_2H_3O \, . \, C_{14}H_6NO_3$
Aethylverbindung: $C_{18}H_{11}NO_4 = C_4H_5O \, . \, C_{14}H_6NO_3$
Amylverbindung: $C_{24}H_{17}NO_4 = C_{10}H_{11}O \, . \, C_{14}H_6NO_3$.

Diese Substanzen, welche den Urethanen des Cyansäurehydrats entsprechen, sind bis jetzt in zu geringer Menge erhalten worden, um ihre Identität mit den Anthranilsäure- oder Carbanilsäure-Aethern durch den Versuch festzustellen.

Auch mit Phenyloxydhydrat verbindet sich die Anilocyansäure zu einer krystallinischen Substanz, welche indessen noch nicht untersucht ist.

Seinem ganzen Verhalten nach schliesst sich dieser Körper dem Cyansäurehydrat, noch mehr aber dem cyansauren Methyl und Aethyl an. Diese verschiedenen Verbindungen lassen sich betrachten als entstanden aus den Bicarbonaten des Ammoniaks, Anilins, Methylamins und Aethylamins durch Elimination von 4 Aeq. Wasser. In ihrer Analogie mit den Cyansäure-Aethern, stellt sich die Anilocyansäure als cyansaures Phenyl, $C_{12}H_5O \, . \, C_2NO$, dar, eine Betrachtungsweise, welche hinlänglich erklärt, weshalb sie sich von dem Cyansäurehydrat in dem einen Punkte unterscheidet, dass sie keine Verbindungen mit den Metalloxyden eingeht. Versuche, die Anilocyansäure nach dem für die Cyansäure-Aether angewendeten Verfahren (Destillation von cyansaurem Kali mit phenylschwefelsaurem Baryt) darzustellen, haben zu keinem Resultat geführt. Eben so wenig kann dieser Körper durch die Einwirkung der Phosphorsäure auf Anthranilsäure oder Salicylamid welche sich nur durch den Mehrgehalt von 2 Aeq. Wasser davon unterscheiden, erhalten werden.

Citraconanil.

Formel: $C_{22}H_9NO_4 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ (C_{10}H_4O_4)'' \end{matrix}\right\} N$ (Gottlieb). Beim Zusammenbringen von wasserfreier Citraconsäure mit Anilin tritt bedeutende Wärmeentwickelung ein und nach kurzem Erhitzen der Mischung im Wasserbade erstarrt das Ganze zu einem krystallinischen Brei von Citraconanil. Das Destillationsproduct der Itaconanilsäure (S. 1105) enthält neben Citraconsäure ebenfalls Citraconanil. Durch Kochen einer Lösung von citraconsaurem Anilin oder citraconsaurem Ammoniak mit Anilin bildet sich ebenfalls Citraconanil. Auch beim Destil-

liren von wasserfreier Citraconsäure mit einem grossen Ueberschuss von Anilin bleibt diese Verbindung als Rückstand. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man das reine Citraconanil als weisse Nadeln, die bei 96° C. oder in siedendem Wasser schmelzen, über 100° C. erhitzt unter Entwickelung eines Geruches nach Rosen sublimiren.

Das Citraconanil ist leicht löslich in Alkohol und Aether und wird in seinen Lösungen durch Chlorkalk nicht verändert. Schwefelsäure löst es leicht schon in der Kälte unter rothbrauner Färbung, aus welcher Lösung es durch Wasser unverändert gefällt wird.

Citraconjodanil.

Formel: $C_{22}(H_8I)NO_4 = \left.\begin{matrix} C_{12}(H_4I) \\ (C_{10}H_4O_4)'' \end{matrix}\right\} N$ (Gottlieb), wird wie die vorhergehende Verbindung unter Anwendung von Jodanilin erhalten und bildet dem Citraconanil ähnliche schwachgelbliche Nadeln. Es ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Beim Erhitzen sublimirt es theilweise unzersetzt.

Citraconbinitranil.

Formel: $C_{22}H_7N_3O_{12} = \left.\begin{matrix} C_{12}(H_3 . 2NO_4) \\ (C_{10}H_4O_4)'' \end{matrix}\right\} N$ (Gottlieb). Diese Verbindung wird am besten durch portionweises Eintragen von Citraconanil in mit Eis abgekühlte Schwefel-Salpetersäure erhalten. Man arbeitet am zweckmässigsten in kleinen Quantitäten und lässt die Säure nach vollendetem Eintragen in einem dünnen Strahle unter Umrühren in kaltes Wasser fliessen. Die so erhaltene schwefelgelbe harzähnliche Masse wird aus kochendem Weingeist umkrystallisirt und durch Anwendung von etwas Thierkohle in farblosen Nadeln erhalten. Es ist in heissem Weingeist leicht, in Wasser sehr schwer löslich, schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich unter Explosion, von Säuren wird es nicht, von kohlensauren Alkalien in citraconsaures Alkali und Binitranilin zersetzt. Ist die Behandlung mit kohlensauren Alkalien nicht lange genug fortgesetzt worden, so bildet sich die

Citraconbinitranilsäure (S. 1104) neben dem Binitranilin.

Malanil.

Formel: $C_{20}H_9NO_6 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ (C_8H_4O_6)'' \end{matrix}\right\} N$ (Arppe). Man erhält diese Verbindung gleichzeitig mit Malanilid bei mehrstündiger Einwirkung von 3 Aeq. Aepfelsäure ($C_8H_6O_{10}$) auf 4 Aeq. Anilin in der Siedhitze des Anilins. Der so erhaltene, beim Erkalten erstarrende braune Syrup wird mit kochendem Wasser ausgezogen, die Lösung eingedampft und wieder gelöst und endlich zur Krystallisation abgedampft. Das Malanil bildet entweder nadelförmige oder rechtwinkelige, tafelförmige Krystalle, oder perlmutterglänzende Flitter, löslich in Wasser, Aether und Alkohol. Es schmilzt bei 170° C. und sublimirt als mehliges Pulver. Mit Ammoniak gekocht bildet das Malanil die Malanilsäure. Durch Einwirkung von Salpetersäure erhält man eine weisse krystallinische Nitroverbindung, welche schwer zu reinigen ist und sich nicht in Nitranilin verwandeln lässt.

Phtalanil.

Anilophtalimid, Phenylophtalimid. Formel: $C_{28}H_9NO_4 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ (C_{16}H_4O_4)'' \end{matrix}\right\} N$.

Wird ein Gemenge von Phtalsäure mit Anilin geschmolzen, so erhält man eine beim Erkalten erstarrende feste Masse, woraus, nachdem sie fein gepulvert ist, kochender Alkohol einige färbende Substanzen auszieht, während Phtalanil zurückbleibt, welches man durch Destillation und Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. — Es bildet weisse, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Nadeln, schmilzt bei 203° C. und sublimirt noch vor dem Schmelzen in schönen nadelförmigen Krystallen. Die geschmolzene Substanz erstarrt beim Erkalten krystallinisch.

Durch Kochen mit Ammoniak geht das Phtalanil unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in Phtalanilsäure über. — Schmelzen mit Kalihydrat erzeugt Phtalsäure und Anilin.

Pyrotartranil

Formel: $C_{22}H_{11}NO_4 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ (C_{10}H_6O_4)'' \end{matrix}\right\} N$ (Arppe, Biffi). Um diesen Körper darzustellen, schmilzt man 1 Aeq. Anilin mit 1 Aeq. Pyroweinsäure ($C_{10}H_8O_8$) bei etwas über 100° C. zusammen, wobei nach kurzer Zeit die braunrothe dickflüssige Masse beim Umrühren zu einer krystallinischen Masse erstarrt, welche unreines Pyrotartranil ist. Durch Auflösen in kochendem Wasser und Digeriren mit Thierkohle erhält man aus der gelblichen Lösung weisse krystallinische Körner, die durch nochmaliges Umkrystallisiren zu schneeweissen geschmacklosen Nadeln werden. Dieselben schmelzen bei 98° C. und erstarren krystallinisch wie Fett, sublimiren bei 140° C. ohne Zersetzung, zersetzen sich aber theilweise bei 300° C., wobei jedoch der grösste Theil unzersetzt überdestillirt. Man kann daher unreines Pyrotartranil auch durch Destillation reinigen.

In kochendem Wasser ist das Pyrotartranil schwer, in Alkohol, selbst in schwachem, leicht löslich. Auch in Aether und den gewöhnlichen Säuren löst es sich auf, ebenso in den Alkalien in der Kälte. Beim Erwärmen mit kohlensauren Alkalien verwandelt es sich zuerst in Pyrotartranilsäure und durch fixe wird es in Pyroweinsäure und Anilin zersetzt. Durch concentrirte Salpetersäure verwandelt es sich in Pyrotartronitranil.

Pyrotartronitranil.

Formel: $C_{22}H_{10}N_2O_8 = \left.\begin{matrix} C_{12}(H_4 . NO_4) \\ (C_{10}H_6O_4)'' \end{matrix}\right\} N$ (Arppe). Es entsteht beim Auflösen von Pyrotartranil in höchst concentrirter Salpetersäure. Aus der gelben Lösung scheidet sich bei Zusatz von Wasser ein allmälig erstarrendes Oel ab, welches in kochendem Alkohol gelöst und mit Thierkohle behandelt beim Erkalten in langen Krystallnadeln anschiesst. Dieser Körper schmilzt bei 155° C., erstarrt bei 153° C. und sublimirt, vorsichtig erhitzt, unzersetzt. In Alkohol und Aether ist er löslich, in Wasser fast unlöslich und verwandelt sich durch kochende Alkalien in eine Säure und bei fortgesetzter Einwirkung in eine gelbe krystallinische Substanz, welche Betanitranilin (S. 1034) ist.

Suberanil

scheint zu existiren, ist aber bisjetzt nicht analysirt worden (s. Suberanilsäure S. 1109).

Succinanil.

Phenylsuccinimid, Anilosuccinimid. Formel: $C_{20}H_9NO_4 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ (C_8H_4O_4)'' \end{matrix}\right\} N$ (Gerhardt und Laurent). Es entsteht durch Erhitzen von saurem bernsteinsauren Anilin oder von Succinanilsäure unter Ausscheidung von Wasser. Die wässerige Mutterlauge, welche bei der Darstellung des Succinanilids (S. 1092) zurückbleibt, setzt beim Erkalten das Succinanil in farblosen Blättchen ab, welches aus Alkohol umkrystallisirt, in schönen, ziemlich langen verwirrten Nadeln anschiesst. Es ist unlöslich in kaltem Wasser; in siedendem Wasser, auch in Alkohol und Aether, löslich. Es schmilzt bei 155° C. und erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen Masse; lässt sich ohne Veränderung destilliren.

Durch Kochen mit Ammoniak geht das Succinanil unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in Succinanilsäure über. Durch Schmelzen mit Kalihydrat wird bernsteinsaures Kali gebildet unter Entwickelung von Anilin.

Tartranil.

Formel: $C_{20}H_9NO_8 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ (C_8H_4O_8)'' \end{matrix}\right\} N$ (Arppe). Wenn man krystallisirtes weinsaures Anilin, bestehend aus 1 At. Anilin und 1 At. Weinsäure ($C_8H_6O_{12}$) auf 130° bis 140° C. erhitzt, so bräunt und zersetzt es sich unter Entwickelung von Anilin und Wasserdämpfen, bei 150° C. schmilzt die Masse und enthält dann kaum Spuren von Anilin, während ein dunkelgefärbter Körper als Rückstand bleibt, der ein Gemenge von Tartranil und Tartranilid enthält. Das Tartranil wird durch kochendes Wasser ausgezogen und durch mehrmaliges Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle gereinigt. Aus concentrirten Lösungen scheidet sich das Tartranil als glanzloses, weisses, körniges Pulver oder in perlmutterglänzenden Blättchen ab, je nachdem die Lösung schneller oder langsamer erkaltet oder weniger reine oder ganz reine Substanzen enthält. Bei 200° C., wobei das Tartranil noch nicht zersetzt wird, bildet das körnige Pulver Krystalle, und das entstandene Sublimat ist eine feine wollige Krystallmasse. Bei 230° C. tritt Schmelzung und Zersetzung ein. Das Tartranil ist geschmacklos, röthet Lackmus, löst sich schwierig in Aether, aber leicht in Alkohol und Wasser. Kocht man es kurze Zeit mit Ammoniak, so verwandelt es sich in Tartranilsäure. Concentrirte Salpetersäure wirkt sehr heftig auf Tartranil unter Bildung von Pikrinsäure. Wird aber die Salpetersäure durch Eis abgekühlt und dann das Tartranil in kleinen Mengen eingetragen und zu der entstandenen Lösung Wasser gefügt, so schlägt sich eine gelbliche krystallinische Substanz nieder, die neben Pikrinsäure noch einen anderen nicht weiter untersuchten Körper enthält.

Das durch Traubensäure gebildete Anil scheint mit dem Tartranil identisch zu sein.

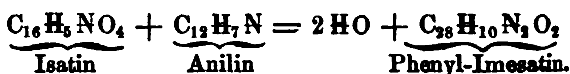
Anhang.

Zu dieser Unterabtheilung der tertiären Amide gehören ferner die Phenylimesatine, deren Constitution indessen noch nicht so bestimmt ermittelt ist.

Durch Einwirkung von Anilin auf Isatin, Bromisatin und Chlorisatin und andererseits von Brom- und Chloranilin auf Isatin wurden von A. Engelhardt Verbindungen erhalten, die in der Ammoniakreihe in den von Laurent entdeckten Imesatin, Bromimesatin u. s. w. ihre Vertreter haben.

Phenyl-Imesatin.

Formel: $C_{28}H_{10}N_2O_2 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{16}H_5NO_2 \end{matrix}\right\} N$. Diese Verbindung enthält die Elemente von 1 Aeq. Isatin und 1 Aeq. Anilin — 2 Aeq. Wasser:



$$\underbrace{C_{16}H_5NO_4}_{\text{Isatin}} + \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} = 2\,HO + \underbrace{C_{28}H_{10}N_2O_2}_{\text{Phenyl-Imesatin.}}$$

Sie wird erhalten, wenn man 7,35 Thle. Isatin in einer geringen Menge Alkohol löst, alsdann zu dieser Lösung 4,65 Thle. Anilin hinzufügt, bis zum Kochen erwärmt und erkalten lässt.

Nach einiger Zeit (zuweilen nach einigen Tagen, wenn zu viel Alkohol, oder wenn Anilin und Isatin nicht in den äquivalenten Mengen genommen wurden), bildet sich in der erkalteten Flüssigkeit eine Menge gelber, nadelförmiger zu Sternen gruppirter Krystalle. Aus der Mutterlauge kann man noch eine geringe Menge dieser Krystalle erhalten, welche, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, in nadelförmigen zu Sternen gruppirten zugespitzten Prismen anschiessen.

Das Phenylimesatin löst sich leicht in kochendem Weingeist, schwieriger in kaltem. Die Lösung hat eine orangegelbe Farbe. In kochendem Wasser ist es äusserst schwer löslich, die Lösung ist gelb gefärbt und setzt nach dem Erkalten Flocken ab, welche aus sehr feinen goldgelben Nadeln bestehen.

Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt es anfangs zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer amorphen Masse erstarrt; höher erhitzt, zersetzt es sich, indem es viel Kohle hinterlässt und einen gelben Dampf entwickelt, der unangenehm auf die Athmungswerkzeuge wirkt.

Die weingeistige Lösung nimmt auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure beim Kochen eine rothe Farbe an und scheidet beim Erkalten Isatin in Krystallen ab; die Lösung enthält chlorwasserstoffsaures Anilin. 0,497 Grm. Phenyl-Imesatin geben auf diese Weise mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt 0,302 Grm. Isatin.

Salpetersäure löst das Phenyl-Imesatin beim Erwärmen mit rother Farbe, ohne Dämpfe von salpetriger Säure zu entwickeln.

Starke Schwefelsäure löst es ebenfalls und bildet eine dunkelrothe Flüssigkeit, welche beim Verdünnen mit Wasser gelb wird, aber kein Phenyl-Imesatin ausscheidet.

Beim Erwärmen mit starker wässeriger Kalilösung wird es zersetzt, indem sich Anilin abscheidet und isatinsaures Kali gebildet wird.

Phenyl-Bromimesatin.

Formel: $C_{28}(H_9 . Br) N_2 O_2$. Wird ganz auf dieselbe Weise wie das Phenyl-Imesatin nur unter Anwendung von Bromisatin erhalten.

Die neue Verbindung setzt sich beim Erkalten der alkoholischen Lösung in orangerothen Nadeln ab und bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, schöne orangegelbe, seidenglänzende flache Prismen, welche sehr leicht in kochendem Alkohol löslich sind, dagegen weniger leicht in kaltem.

Chlorwasserstoffsäure wirkt in der Wärme zersetzend und scheidet Bromisatin ab, indem chlorwasserstoffsaures Anilin in Lösung bleibt.

Warme wässerige Kalilösung wirkt auf Phenyl-Bromimesatin ebenso wie beim Phenyl-Imesatin angegeben wurde, und bildet in diesem Falle bromisatinsaures Kali.

Phenyl-Chlorimesatin.

Formel: $C_{28} (H_9 . Cl) N_2 O_2$. Bildung und Darstellung ganz analog den vorhergehenden Verbindungen unter Anwendung von Chlorisatin.

Beim Erkalten setzen sich aus der alkoholischen Lösung rothbraune, scharf zugespitzte flache Prismen ab, welche sehr leicht in kochendem, ziemlich leicht in kaltem Weingeist löslich sind. Wird die Lösung stark und schnell abgekühlt, so scheidet sich das Phenyl-Chlorimesatin in orangegelben Prismen ab, welche die grösste Aehnlichkeit mit dem Phenyl-Bromimesatin haben. In Wasser ist es sehr schwer löslich, doch ertheilt es demselben eine gelbliche Farbe.

Die alkoholische Lösung des Phenyl-Chlorimesatins wird durch Chlorwasserstoffsäure in Chlorisatin und Anilin zersetzt. Mit wässeriger Kalilauge erwärmt, bildet sich unter Abscheidung von Anilin eine gelbe Lösung von chlorisatinsaurem Kali.

Wie die im Vorhergehenden beschriebenen Verbindungen durch Einwirkung von Isatin, Bromisatin und Chlorisatin auf Anilin unter Ausscheidung von $2 HO$ gebildet werden, so lassen sich andererseits wiederum durch Einwirkung von Chloranilin und Bromanilin auf Isatin Verbindungen erhalten, die mit dem Phenyl-Chlorimesatin und Phenyl-Bromimesatin isomer sind und nur durch die Stellung der Chlor- und Bromatome verschieden sind.

Bromphenyl-Imesatin.

Formel: $C_{28}(H_9 Br) N_2 O_2$. Zur Darstellung dieser Verbindung löst man 3,151 Thle. Isatin in einer geringen Menge kochenden Alkohols (von 80 Proc.) und setzt zu dieser Flüssigkeit eine möglichst concentrirte Lösung von 3,685 Bromanilin; man kocht dann einige Zeit und lässt erkalten.

Die Flüssigkeit erstarrt zu einer Masse feiner orangegelber Nadeln, welche aus kochendem Alkohol umkrystallisirt wird.

Das Bromphenyl-Imesatin krystallisirt aus Alkohol in feinen, glänzenden orangegelben, haarförmigen, biegsamen Nadeln, die gewöhnlich zu Sternen gruppirt sind. Beim Erhitzen auf Platinblech schmilzt es und zersetzt sich unter Hinterlassung von Kohle. In Wasser ist es beinahe unlöslich, doch ertheilt es demselben eine schwach gelbe Farbe; in kochendem Alkohol ist es leicht löslich, viel weniger in kaltem. In starker Chlorwasserstoffsäure löst es sich beim Erwärmen unter Zersetzung und giebt eine rothe Lösung, welche beim Erkalten Isatin abscheidet, während die abgegossene Mutterlauge beim Verdünnen mit

Wasser und auf Zusatz von Aetzkali einen weissen Niederschlag von Bromanilin giebt, welcher beim Erwärmen der Flüssigkeit zu ölartigen Tropfen schmilzt. Wässerige Lösung von Aetzkali scheidet in der Wärme aus einer Lösung von Bromphenyl-Imesatin Bromanilin ab und bildet eine gelb gefärbte Lösung von isatinsaurem Kali.

Chlorphenyl-Imesatin.

Formel: $C_{28}(H_9 . Cl)N_2O_2$. Wie die vorige Verbindung unter Anwendung äquivalenter Mengen von Isatin und Chloranilin erhalten. Das Chlorphenyl-Imesatin krystallisirt aus Alkohol in orangegelben haarförmigen, zu Sternen und Kugeln gruppirten Nadeln. Es ist der vorigen Verbindung ausserordentlich ähnlich, nur etwas gelber von Farbe.

In Wasser ist es unlöslich, in kochendem Alkohol leicht, in kaltem weniger löslich. Die alkoholische Lösung des Chlorphenyl-Imesatins zersetzt sich beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure in Isatin und chlorwasserstoffsaures Chloranilin. Mit wässeriger Kalilösung zersetzt es sich beim Erwärmen, indem es Chloranilin abscheidet und eine gelbe Lösung von isatinsaurem Kali bildet.

B. Diamide.

a. Primäre Diamide.

Diese kommen in der Anilinreihe nicht vor, wenn man nicht das Azophenylamin und das Nitrazophenylamin hierher rechnen will; allein wenn man diese Verbindungen im Sinne dieser Ansicht durch die Formeln:



$$\left.\begin{matrix}(C_{12}H_4)'' \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2 \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}C_{12}(H_3 . NO_4)'' \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2$$

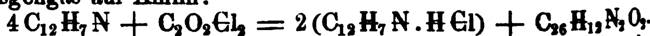
darstellt, so gehören sie der Anilingruppe eigentlich nicht mehr an, insofern das Phenylradical $C_{12}H_5$ durch Verlust eines Aequivalents Wasserstoffs in das zweibasische Radical $C_{12}H_4$ übergegangen ist. Die Existenz eines solchen Radicals ist überdies bis jetzt nur erst durch die Analogie der Beziehung zwischen Aethyl und Aethylen wahrscheinlich.

b. Secundäre Diamide.

Vertretung von Wasserstoff durch ein zweiatomiges Radical.

Carbanilid, neutrales.

Biphenyl-Carbamid, Anilocarbamid. Formel: $C_{26}H_{12}N_2O_2$ $= \left.\begin{matrix}2\,C_{12}H_5 \\ (C_2O_2)'' \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2$ (Hofmann). Es entsteht durch die Einwirkung von Phosgengas auf Anilin:



$$4\,C_{12}H_7N + C_2O_2Cl_2 = 2\,(C_{12}H_7N . HCl) + C_{26}H_{12}N_2O_2.$$

Man giesst Anilin in mit Phosgengas gefüllte Ballons, bis der Geruch des Gases verschwunden ist. Das rohe Product der Einwirkung — während welcher sich das Anilin beträchtlich erhitzt — wird mit heissem Wasser gewaschen, um das chlorwasserstoffsaure Anilin zu

trennen, und dann mehrere Male aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

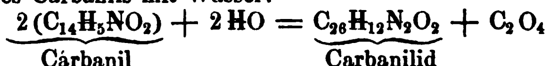
Es bildet sich ferner durch die Einwirkung der Wärme auf Carbamid-Carbanilid (S. 1086) unter gleichzeitiger Bildung von Cyansäure und Ammoniakentwickelung:



$$\underbrace{6\,(C_{14}H_8N_2O_2)}_{\text{Phenylcarbamid}} = \underbrace{3\,C_{26}H_{12}N_2O_2}_{\text{Carbanilid}} + 3\,NH_3 + \underbrace{C_6H_3N_3O_6}_{\text{Cyanursäure.}}$$

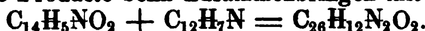
In Folge derselben Zersetzung tritt es als secundäres Product der Einwirkung des Cyansäuregases auf Anilin auf; ferner durch Entschwefelung vom Sulfocarbanilid (S. 1094) mit alkoholischer Kalilösung oder Quecksilberoxyd: $C_{26}H_{12}N_2S_2 + 2\,HgO = C_{26}H_{12}N_2O_2 + 2\,HgS$.

Endlich bildet sich das Carbanilid neben Kohlensäure bei der Zersetzung des Carbanils mit Wasser:



$$\underbrace{2\,(C_{14}H_5NO_2)}_{\text{Carbanil}} + 2\,HO = \underbrace{C_{26}H_{12}N_2O_2}_{\text{Carbanilid}} + C_2O_4$$

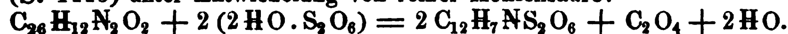
und ohne andere Producte beim Zusammenbringen mit Anilin:



$$C_{14}H_5NO_2 + C_{12}H_7N = C_{26}H_{12}N_2O_2.$$

Das Carbanilid bildet seidenglänzende Nadeln, welche häufig einen Stich ins Violette haben, der indessen durch Behandlung mit Thierkohle entfernt werden kann. Es ist unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei 205° C. schmilzt es zu einer klaren Flüssigkeit und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur ohne Zersetzung, unter Entwickelung scharfer, der Benzoësäure ähnlicher Dämpfe.

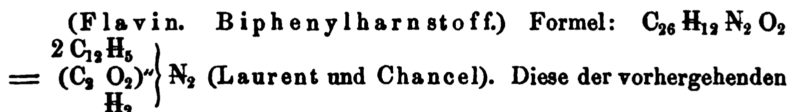
Durch Kochen mit Kalilauge oder schnelles Schmelzen mit Kalihydrat wird daraus Anilin reproducirt unter Bildung von kohlensaurem Kali. Eine ähnliche Zersetzung, obwohl nur partiell, findet beim raschen Erhitzen von feuchtem Carbanilid statt. — Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Carbanilid beim Erhitzen in Sulfanilsäure (S. 1113) unter Entwickelung von reiner Kohlensäure:



$$C_{26}H_{12}N_2O_2 + 2\,(2\,HO\,.\,S_2O_6) = 2\,C_{12}H_7NS_2O_6 + C_2O_4 + 2\,HO.$$

Carbanilid, basisches.

(Flavin. Biphenylharnstoff.) Formel: $C_{26}H_{12}N_2O_2$



$$= \left.\begin{matrix} 2\,C_{12}H_5 \\ (C_2\,O_2)'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

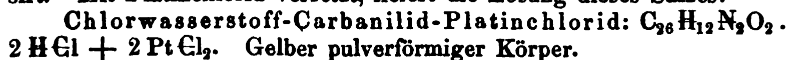
(Laurent und Chancel). Diese der vorhergehenden isomere Verbindung, welche sich bis jetzt noch nicht direct aus dem Anilin hat darstellen lassen, ist durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Binitrobenzophenon erhalten worden:



$$\underbrace{C_{26}H_8N_2O_{10}}_{\text{Binitrobenzophenon}} + 12\,HS = 8\,HO + 12\,S + \underbrace{C_{26}H_{12}N_2O_2}_{\text{basisches Carbanilid}}$$

Weisse oder lichtgelbe, in Wasser fast unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Nadeln, welche beim Schmelzen mit Kalihydrat Ammoniak entwickeln.

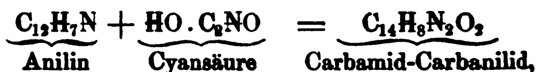
Chlorwasserstoffsaures Carbanilid. In Wasser äusserst leicht lösliche Nadeln, die man zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt. Mit Platinchlorid versetzt, liefert die Lösung dieses Salzes:



Chlorwasserstoff-Carbanilid-Platinchlorid: $C_{26}H_{12}N_2O_2\,.\,2\,HCl + 2\,PtCl_2$. Gelber pulverförmiger Körper.

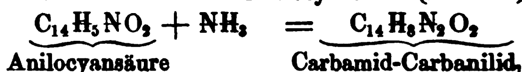
Carbamid-Carbanilid, neutrales.

Phenylcarbamid, Carbanilamid, Carbamid-Anilocarbamid. Formel: $C_{14}H_8N_2O_2 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 . H \\ (C_2O_2)'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ (**Hofmann**). Es entsteht durch Einwirkung des Cyansäure-Dampfes auf wasserfreies Anilin:



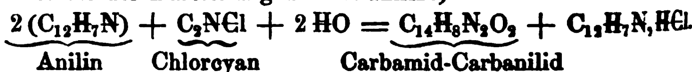
$$\underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{HO . C_2NO}_{\text{Cyansäure}} = \underbrace{C_{14}H_8N_2O_2}_{\text{Carbamid-Carbanilid}},$$

wobei man darauf zu achten hat, dass der Strom nicht zu rasch sei, weil die während der Reaction frei werdende Wärme den grössten Theil des neu gebildeten Products zerstören würde; eben so beim Zusammentreffen von Ammoniak mit Anilocyansäure (S. 1078):



$$\underbrace{C_{14}H_5NO_2}_{\text{Anilocyansäure}} + NH_3 = \underbrace{C_{14}H_8N_2O_2}_{\text{Carbamid-Carbanilid}},$$

ferner durch Einwirkung von wässerigem Chlorcyan auf Anilin (Nebenproduct bei der Darstellung des Melanilins):

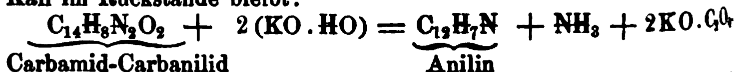


$$\underbrace{2(C_{12}H_7N)}_{\text{Anilin}} + \underbrace{C_2NCl}_{\text{Chlorcyan}} + 2HO = \underbrace{C_{14}H_8N_2O_2}_{\text{Carbamid-Carbanilid}} + C_{12}H_7N, HCl$$

Die Mutterlauge des rohen Melanilins (S. 1045), falls man bei seiner Darstellung nicht sehr sorgfältig entwässertes Anilin und vollkommen getrocknetes Chlorcyan angewandt hat, enthält stets eine ziemliche Menge dieses Körpers. Am leichtesten erhält man ihn durch doppelte Zerlegung von schwefelsaurem oder chlorwasserstoffsaurem Anilin mit cyansaurem Kali, wenn man die concentrirten Lösungen der Salze im Wasserbade zur Trockne eindampft, die rückständige Salzmasse zur Entfernung des Chlorkaliums mit kaltem Wasser wäscht, darauf in siedendem Wasser löst und daraus umkrystallisirt.

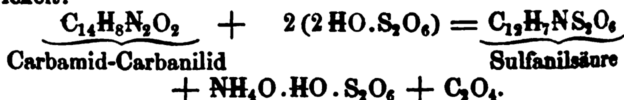
Die so gereinigte Substanz bildet weisse nadelförmige Krystalle, welche in kaltem Wasser beinahe unlöslich sind, von heissem in beträchtlicher Menge, so wie auch von Alkohol und Aether gelöst werden.

Sie ist nicht ohne Zersetzung flüchtig, sondern zerlegt sich unter dem Einflusse der Wärme in Ammoniak, Cyanursäure und Carbanilid (S. 1045). — Verdünnte Alkalien haben keine Wirkung darauf; beim Sieden mit concentrirten Lösungen oder durch Schmelzen mit Kalihydrat wird Anilin und Ammoniak entwickelt, während kohlensaures Kali im Rückstande bleibt:



$$\underbrace{C_{14}H_8N_2O_2}_{\text{Carbamid-Carbanilid}} + 2(KO . HO) = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + NH_3 + 2KO . C_2O_4$$

Concentrirte Schwefelsäure verwandelt sie beim Sieden in Sulfanilsäure und schwefelsaures Ammoniak, während sich Kohlensäure entwickelt:



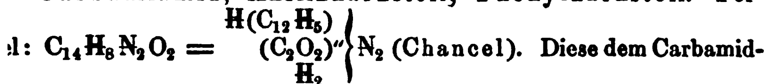
$$\underbrace{C_{14}H_8N_2O_2}_{\text{Carbamid-Carbanilid}} + 2(2HO . S_2O_6) = \underbrace{C_{12}H_7NS_2O_6}_{\text{Sulfanilsäure}}$$
$$+ NH_4O . HO . S_2O_6 + C_2O_4.$$

Das Carbamid-Carbanilid hat die Zusammensetzung eines Anilinharnstoffs; allein es besitzt nicht die Eigenschaften einer solchen Verbindung. Es ist nicht gelungen, dasselbe mit Säuren zu verbinden.

›r wahre Anilinharnstoff (s. folg. Verbindung) ist überdies von Chan-
l durch die Einwirkung der Schwefelwasserstoffsäure auf das Nitro-
nzamid dargestellt worden.

Carbamid-Carbanilid, basisches.

Carbanilamid, Anilinharnstoff, Phenylharnstoff. Formel:



$C_{14}H_8N_2O_2 = \left.\begin{matrix} H(C_{12}H_5) \\ (C_2O_2)'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ (Chancel). Diese dem Carbamid-
›rbanilid (s. v. S.) isomere Verbindung, welche in der Anilinreihe den
›rnstoff repräsentirt, wird gebildet durch Einwirkung von Schwefelam-
›nium auf Nitrobenzamid, sowie von Wasser auf Cyananilid (S. 1067).

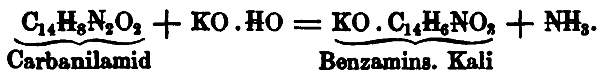
Zur Darstellung des Carbanilamids wird eine siedende wässerige
icht alkoholische) Lösung von Nitrobenzamid mit Schwefelammonium
mischt und die Flüssigkeit 24 Stunden sich selbst überlassen. Die
›sung wird alsdann von dem reichlichen Schwefelabsatze abfiltrirt
ıd auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand nochmals in
'asser gelöst, setzt beim freiwilligen Verdunsten das Carbanilamid in
hönen Krystallen ab, welche durch eine zweite Krystallisation gerei-
gt werden. Sie enthalten 1 Aeq. Wasser, welches zwischen 100° und
!0° C. weggeht.

Die Bildung des Carbanilamids aus Nitrobenzamid wird durch
›lgende Gleichung veranschaulicht:



$$\underbrace{C_{14}H_6N_2O_6}_{\text{Nitrobenzamid}} + 6\,HS = \underbrace{C_{14}H_8N_2O_2}_{\text{Carbanilamid}} + 4\,HO + 6\,S.$$

Die Zersetzung des Carbanilamids mit Kali-Kalk bietet zwei Pha-
›n; in der ersten entwickelt sich die Hälfte seines Stickstoffgehaltes
ls Ammoniak, während benzaminsaures Kali zurückbleibt:



$$\underbrace{C_{14}H_8N_2O_2}_{\text{Carbanilamid}} + KO.HO = \underbrace{KO.C_{14}H_6NO_3}_{\text{Benzamins. Kali}} + NH_3.$$

n der zweiten Phase zerlegt sich das benzaminsaure Kali und liefert
mmoniakhaltige brenzliche Dämpfe, die aber keine Spur von Anilin
nthalten. Erst in der Rothglühhitze giebt das Gemisch von Kali und
enzaminsaurem Kali Spuren von Anilin.

Mit concentrirter Schwefelsäure zerlegt sich das Carbanilamid,
ie das isomere Carbamid-Carbanilid (s. o.).

Das Carbanilamid verbindet sich wie der Harnstoff mit Säuren zu
'ahren Salzen, welche sämmtlich eine saure Reaction besitzen.

Chlorwasserstoffsaures Carbanilamid: $C_{14}H_8N_2O_2.HCl$.
›rystallisirt aus der wässerigen Lösung in strahlig gruppirten Nadeln.

Chlorwasserstoff-Carbanilamid-Platinchlorid: $C_{14}H_8N_2O_2.$
$Cl + PtCl_2$. Schöne lange orangegelbe Prismen, welche man auf
usatz von Platinchlorid zu einer mit Chlorwasserstoffsäure versetzten
edenden Lösung von Carbanilamid erhält. Die Verbindung krystalli-
rt beim Erkalten.

Salpetersaures Carbanilamid: $C_{14}H_8N_2O_2, HO.NO_5$. Kry-
allinische Krusten oder kleine Prismen, welche in Wasser nur spär-
ch löslich sind.

Salpetersaures Silberoxyd-Carbanilamid: $C_{14}H_8N_2O_2.$
$AgO.NO_5$. Am Licht sich rasch schwärzende Nadeln, welche man

beim Vermischen siedender Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und Anilinharnstoff erhält.

Carbamid-Nitrocarbanilid.

Carbamid, Nitranilo-Carbamid. Formel: $C_{14}H_7N_3O_6 = \left.\begin{matrix} H.C_{12}(H_4.NO_4) \\ (C_2O_2)'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ (Hofmann).

Diese Verbindung wird als Nebenproduct bei der Darstellung des Binitromelanilins durch Einwirkung von wasserhaltigem Chlorcyan auf Nitranilin erhalten. Wenn man eine ätherische Lösung von Alphanitranilin mit ungetrocknetem Cyangas behandelt, und den nach dem Verdunsten des Aethers bleibenden Rückstand in siedendem Wasser löst, so scheidet sie sich beim Erkalten desselben in langen gelben Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisiren ihre Farbe behalten. Sie ist in Alkohol und kochendem Wasser leicht, in kaltem Wasser wenig löslich.

Anhang.

Aethylanilinharnstoff.

Phenyläthylharnstoff. Formel: $C_{18}H_{12}N_2O_2 = \left.\begin{matrix} (C_4H_5.C_{12}H_5) \\ (C_2O_2)'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ (Wurtz). Bildet sich beim Zusammenbringen von Anilin mit cyansaurem Aethyl unter bedeutender Wärmeentwickelung. Beim Erkalten gesteht das flüssige Product zu einer krystallinischen Masse, welche Phenyläthylharnstoff ist.

Kaustische Alkalien zersetzen diesen Körper in Kohlensäure, Aethylamin und Anilin.

Allylanilinharnstoff.

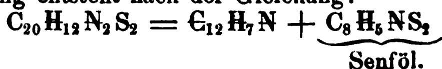
Phenylallylharnstoff. Formel: $C_{20}H_{12}N_2O_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_5.C_{12}H_5 \\ (C_2O_2)'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ (Cahours und Hofmann). Bildet sich in ähnlicher Weise wie die vorhergehende Verbindung durch Einwirkung des Anilins auf cyansaures Allyl.

Weisser schön krystallisirter Körper.

Sulfallylanilinharnstoff.

Allylsulfocarbanilid, Allylphenylsulfocarbamid. Formel: $C_{20}H_{12}N_2S_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_5.C_{12}H_5 \\ (C_2S_2)'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ (Zinin).

Mischt man äquivalente Mengen von Anilin und Senföl in weingeistiger Lösung (1 Anilin auf 4 Thle. 90procentigen Alkohol), so tritt bald Erwärmung ein, der Geruch des Senföls verschwindet und beim Abkühlen scheiden sich feine blättrige Krystalle aus. Bei Anwendung verdünnter Lösungen werden die Krystalle, vier- und sechsseitige Tafeln, grösser. Diese Verbindung entsteht nach der Gleichung:



$$C_{20}H_{12}N_2S_2 = C_{12}H_7N + \underbrace{C_8H_5NS_2}_{\text{Senföl}}$$

Sie ist geschmacklos, geruchlos und farblos, unlöslich in Wasser, leicht

löslich in Alkohol und Aether; sie schmilzt bei 95° C. zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, die strahlig krystallinisch erstarrt. Beim Erhitzen bis zum Kochen entwickelt sich ein lauchartiger Geruch und die Flüssigkeit bleibt dann beim Abkühlen lange zähe; bei der Destillation geht ein lauchartig riechendes, nicht erstarrendes Oel über. Aus der Lösung in erwärmter concentrirter Chlorwasserstoffsäure wird die Verbindung durch Wasser unverändert abgeschieden; aus weingeistiger, mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure versetzter Lösung krystallisirt sie unverändert. Kalte Chlorwasserstoffsäure von 1,36 specif. Gewicht wirkt nicht darauf ein, beim Erwärmen erfolgt Lösung und dann heftige Einwirkung, und aus der gelben Flüssigkeit wird nun durch Wasser eine gelbe harzartige Substanz gefällt. Bleioxydhydrat entzieht der Verbindung den Schwefelgehalt; aus der weingeistigen, mit Wasser bis zur Trübung versetzten Lösung des Products scheiden sich beim Erkalten seidenglänzende Nadeln (Phenylallylharnstoff?) aus, und aus der davon getrennten Flüssigkeit fällt Wasser einen zähen harzigen Körper.

Itaconanilid.

Formel: $C_{34}H_{16}N_2O_4 = \left.\begin{matrix} 2\,C_{12}H_5 \\ (C_{10}H_4O_4)'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ (Gottlieb). Wird Itaconsäurehydrat mit überschüssigem Anilin in einer Retorte über 182°C. erhitzt, so destillirt Wasser und Anilin über und in der Retorte bleibt eine bräunlich gefärbte Flüssigkeit, die beim Erkalten rasch krystallinisch erstarrt und hauptsächlich aus Itaconanilid besteht. Durch Umkrystallisiren aus siedendem 80procentigen Alkohol wird dasselbe rein erhalten. Es bildet eine lockere schwach glänzende Masse, die in Aether leicht, in kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem Wasser wenig löslich ist, bei 185° C. schmilzt und dann krystallinisch erstarrt. Es ist in kleinen Mengen unverändert sublimirbar. Durch verdünnte wässerige Alkalien und verdünnte Säuren wird es nicht verändert.

Eine ähnliche Constitution hat das Citraconitrazophenylimid (S. 1039), welches man durch die Formel: $\left.\begin{matrix} [C_{12}(H_3 . NO_4)]'' \\ (C_{10}H_4O_4)'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ darstellen kann.

Malanilid.

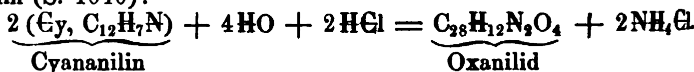
Formel: $C_{32}H_{16}N_2O_6 = \left.\begin{matrix} 2\,C_{12}H_5 \\ (C_8H_4O_6)'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ (Arppe), bildet sich neben dem Malanil bei der Einwirkung von Anilin auf Aepfelsäure in der Wärme und bleibt beim Ausziehen des Malanils aus dem erhaltenen Product durch Wasser zurück. Durch Lösen in kochendem Alkohol und Entfärben mittelst Thierkohle erhält man schwach glänzende, farblose Krystallblätter. Das Malanilid ist in kalter Salpetersäure, mit gelblicher Farbe in heisser Schwefelsäure, sehr schwer in Wasser, etwas leichter in Alkohol und Aether löslich. Bei 175° C. schmilzt es unter theilweiser Zersetzung, bei höherer Temperatur verflüchtigt es sich grösstentheils unzersetzt, angezündet brennt es mit russender Flamme.

Durch kochende Kalilauge wird es gröstentheils zersetzt unter Abscheidung eines schmierigen Körpers, setzt man Wasser zu der Masse, so verwandelt sie sich in ein farbloses unlösliches Pulver, welches nach Arppe, merkwürdiger Weise mit Tartranilid identisch ist (?).

Oxanilid.

Biphenyl-Oxamid, Aniloxamid. Formel: $C_{28}H_{12}N_2O_4 = \left.\begin{matrix} 2\,C_{12}H_5 \\ (C_4O_4)'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ (Gerhardt, Hofmann). Es entsteht durch Destillation des oxalsauren Anilins, wobei 4 Aeq. Wasser ausgeschieden werden: $2(C_{12}H_7N.HO).C_4O_6 = C_{28}H_{12}N_2O_4 + 4\,HO$.

Es entsteht ferner neben Ammoniak (Anilin, Oxamid und Oxamid-Oxanilid), bei der Einwirkung verdünnter Säuren auf das Cyananilin (S. 1040):

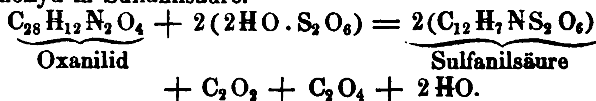


$$\underbrace{2\,(Cy,\, C_{12}H_7N)}_{\text{Cyananilin}} + 4\,HO + 2\,HCl = \underbrace{C_{28}H_{12}N_2O_4}_{\text{Oxanilid}} + 2\,NH_4Cl$$

Die Zersetzung des oxalsauren Anilins beginnt schon wenige Grade über 100° C.; es entweicht neben Anilin und Wasser Kohlensäure, welcher gegen Ende der Operation etwas Kohlenoxyd beigemischt ist. Nach dem Aufhören der Gasentwickelung bleibt ein klarer, schwach röthlich gefärbter Rückstand, welcher beim Erkalten zu einem Krystallgemenge von Oxanilid und Formanilid erstarrt. Durch Behandlung mit siedendem Alkohol wird Formanilid entfernt, während das Oxanilid in Blättchen zurückbleibt, welche durch Sublimation in niedriger Temperatur gereinigt werden können.

Es bildet blass perlmutterglänzende Blättchen, ist unlöslich in kaltem und siedendem Wasser, so wie in kaltem Alkohol und Aether. Siedender Alkohol löst eine geringe Menge, siedendes Benzol etwas mehr. Das reine Oxanilid ist unschmelzbar (Piria), siedet bei 320° C. und destillirt grösstentheils unverändert über. Die Dämpfe sind in hohem Grade stechend. Wenn das Oxanilid unrein ist, so schmilzt es schon wenige Grade über 100° C.

Verdünnte Kalilösung ist ohne Wirkung auf Oxanilid, eine concentrirte wirkt beim Sieden unter allmäliger Rückbildung von Anilin und Oxalsäure. Mit schmelzendem Kali- oder Natron-Kalk erfolgt eine rasche Zersetzung. Verdünnte Schwefelsäure greift das Oxanilid wenig an. Concentrirte löst es in der Kälte ohne Veränderung; es wird durch Wasser wieder gefällt. Siedende concentrirte Schwefelsäure verwandelt es unter Entwickelung gleicher Volumina Kohlensäure und Kohlenoxyd in Sulfanilsäure.



$$\underbrace{C_{28}H_{12}N_2O_4}_{\text{Oxanilid}} + 2\,(2\,HO\,.\,S_2O_6) = \underbrace{2\,(C_{12}H_7NS_2O_6)}_{\text{Sulfanilsäure}}$$
$$+ C_2O_2 + C_2O_4 + 2\,HO.$$

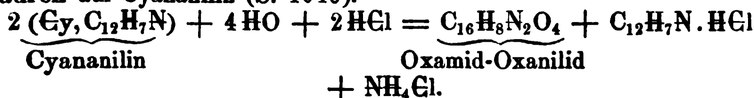
Salpetersäure greift das Oxanilid unter Entwickelung rother Dämpfe an. Chromsäure in wässeriger Lösung ist selbst beim Sieden ohne Einwirkung. Wenn man eine Mischung von Oxanilid mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so wird die grössere Menge des Oxanilids verkohlt und es bilden sich nur wenige Tropfen Anilocyansäure (S. 1077), welche in die Vorlage übergehen, während sich Carbanilid mit etwas unzersetztem Oxanilid in dem Halse der Retorte sublimirt. Gleichzeitig

entwickeln sich Kohlensäure und Kohlenoxyd. Die Anilocyansäure unterscheidet sich von dem Oxanilid nur durch einen Mindergehalt von 1 Aeq. Wasserstoff, welches in einem so complicirten Processe wie die Destillation des Oxanilids in mannigfacher Weise eliminirt werden kann. Es bildet sich unter diesen Umständen kein dem Cyan analoger Körper.

Oxamid-Oxanilid.

Oxamid-Aniloxamid, Oxanilamid, Phenyl-Oxamid.

Formel: $C_{16}H_8N_2O_4 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ (C_4O_4)'' \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2$ **(Hofmann). Bildet sich neben Anilin, Ammoniak (Oxamid und Oxanilid) bei der Einwirkung von Säuren auf Cyananilin (S. 1040).**

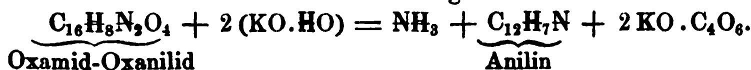


$$2\underbrace{(Cy, C_{12}H_7N)}_{\text{Cyananilin}} + 4\,HO + 2\,HCl = \underbrace{C_{16}H_8N_2O_4}_{\text{Oxamid-Oxanilid}} + C_{12}H_7N.HCl + NH_4Cl.$$

Eine Auflösung von Cyananilin in Chlorwasserstoffsäure wird auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, die so erhaltene Krystallmasse mit kaltem Wasser gewaschen, so lange noch chlorwasserstoffsaures Anilin und Chlorammonium aufgelöst werden, und der Rückstand mit Wasser ausgekocht, welches alles Oxamid-Oxanilid und eine kleine Menge Oxamid auflöst, während alles Oxanilid und etwas Oxamid zurückbleiben. Die beim Erkalten der Flüssigkeit ausgeschiedenen Krystalle werden getrocknet und in siedendem Alkohol aufgelöst, welcher alles Oxamid zurücklässt. Die alkoholische Lösung setzt die Substanz im Zustande der Reinheit ab.

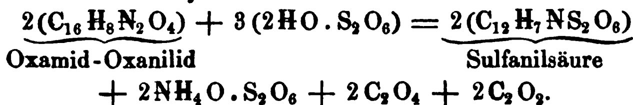
Sie krystallisirt in weissen undeutlichen Krystallblättchen, ist beinahe unlöslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Wasser, etwas weniger löslich in Alkohol. Sie sublimirt, ohne zu schmelzen und ohne sich zu zersetzen, in äusserst dünnen und beweglichen Blättchen.

Schwache Kalilauge löst die Verbindung in der Kälte ohne Zersetzung. Zusatz von Säuren schlägt die unveränderte Substanz wieder nieder. Siedendes verdünntes, oder kaltes concentrirtes Kali entwickelt Ammoniak und Anilin unter Rückbildung von Oxalsäure:



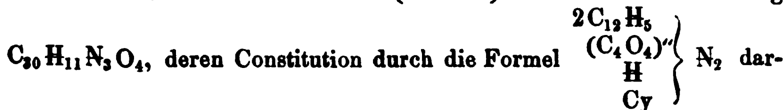
$$\underbrace{C_{16}H_8N_2O_4}_{\text{Oxamid-Oxanilid}} + 2\,(KO.HO) = NH_3 + \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + 2\,KO.C_4O_6.$$

Concentrirte Schwefelsäure verwandelt diesen Körper in Sulfanilsäure und schwefelsaures Ammoniak, während gleiche Volumina Kohlensäure und Kohlenoxyd entweichen:



$$\underbrace{2(C_{16}H_8N_2O_4)}_{\text{Oxamid-Oxanilid}} + 3\,(2\,HO.S_2O_6) = \underbrace{2(C_{12}H_7NS_2O_6)}_{\text{Sulfanilsäure}} + 2\,NH_4O.S_2O_6 + 2\,C_2O_4 + 2\,C_2O_2.$$

Hierher gehört auch die aus dem Bicyanomelanilin entstehende, unter dem Namen Melanoximid (S. 1050) beschriebene Verbindung



$C_{30}H_{11}N_3O_4$, deren Constitution durch die Formel $\left.\begin{matrix} 2\,C_{12}H_5 \\ (C_4O_4)'' \\ H \\ Cy \end{matrix}\right\} N_2$ **dargestellt werden kann.**

Zu den secundären Diamiden lässt sich ferner auch noch das Oxalonitrazophenylimid (S. 1040) rechnen, in welchem zwei zweiatomige Radicale anzunehmen sind. Seine Constitution lässt sich durch die Formel $\left.\begin{matrix}[C_{12}(H_3 . NO_4)]'' \\ (C_4O_4)'' \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2$ ausdrücken.

Suberanilid.

Anilosuberamid. Formel: $C_{40}H_{24}N_2O_4 = \left.\begin{matrix}2\,C_{12}H_5 \\ (C_{16}H_{12}O_4)'' \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2$

(Gerhardt und Laurent).

Entsteht durch Erhitzen von korksaurem Anilin, wobei vier Aequivalente Wasser austreten. Man hält ein Gemenge von gleichen Volumen Anilin und Korksäure etwa 10 Minuten lang bei einer dem Schmelzen nahen Temperatur und löst den Rückstand, ein Gemenge von Suberanilid und Suberanilsäure (S. 1109), in siedendem Alkohol. Beim Erkalten krystallisirt das Suberanilid aus. Die Mutterlauge, welche die Suberanilsäure enthält, liefert auf Zusatz von Wasser noch eine weitere Menge Suberanilid.

Es stellt Krystallschuppen dar, welche unter dem Mikroskope als unvollkommen ausgebildete rechtwinklige Tafeln erscheinen; sie sind wenig löslich in kaltem Alkohol und ganz unlöslich in Wasser. In siedendem Alkohol und Aether lösen sie sich leicht. Das Suberanilid schmilzt bei 183°C. und krystallisirt beim Erkalten. Bei höherer Temperatur destillirt es in Form eines Oeles unter Rücklassung von nur wenig Kohle. Schmelzendes Kalihydrat verwandelt es wieder in Korksäure und Anilin.

Succinanilid.

Anilosuccinamid. Formel: $C_{32}H_{16}N_2O_4 = \left.\begin{matrix}2\,C_{12}H_5 \\ (C_8H_4O_4)'' \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2$

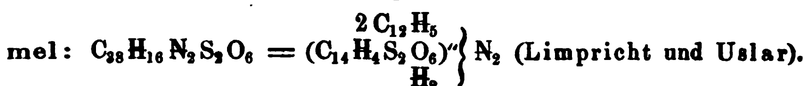
(Gerhardt und Laurent).

Entsteht durch Erhitzen von bernsteinsaurem Anilin, wobei vier Aequivalente Wasser austreten. Wird gepulverte Bernsteinsäure mit Anilin bis zum Schmelzen erwärmt, so scheidet sich Wasser aus, welches mit dem Ueberschuss von Anilin entweicht. Nachdem das Gemisch etwa 8 bis 10 Minuten lang erhitzt worden ist, erstarrt es beim Erkalten vollständig zu in Kugeln gruppirten Nadeln. Diese Krystallmasse ist ein Gemenge von Succinanilid und Succinanil (S. 1081). Siedendes Wasser löst den letzteren Körper auf, während der erstere in graulichen Schuppen zurückbleibt. Man reinigt durch Krystallisation aus Alkohol.

Es bildet kleine Nadeln, welche unter dem Mikroskope wie Haarbüschel erscheinen, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzpunkt 220°C. — Unter dem Einflusse schmelzenden Kalihydrats verwandelt es sich wieder in Anilin und Bernsteinsäure.

Sulfobenzanilid.

Sulfobenzoylanilid, Phenylsulfobenzoylamid. For-

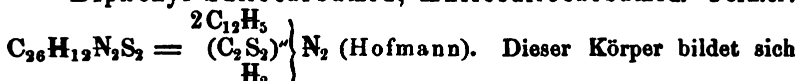


mel: $C_{38}H_{16}N_2S_2O_6 = \left.\begin{matrix} 2\,C_{12}H_5 \\ (C_{14}H_4S_2O_6)'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ (Limpricht und Uslar).

Dieses Anilid entsteht durch die Einwirkung von Sulfobenzoylchlorür auf Anilin. Das Product dieser Reaction wird mit Wasser gewaschen und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle in kleinen weissen Krystallen erhalten, die sich jedoch beim Trocknen immer etwas braun färben; beim Erhitzen schmelzen sie und lösen sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in heissem Wasser. Kalilauge wirkt nicht in der Kälte, aber beim Erhitzen damit tritt Zersetzung ein, indem sich Anilin abscheidet.

Sulfocarbanilid.

Biphenyl-Sulfocarbamid, Anilosulfocarbamid. Formel:



$C_{26}H_{12}N_2S_2 = \left.\begin{matrix} 2\,C_{12}H_5 \\ (C_2S_2)'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ (Hofmann). Dieser Körper bildet sich unter verschiedenen Verhältnissen; in grösster Menge durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Anilin:



$$2\,C_{12}H_7N + C_2S_4 = C_{26}H_{12}N_2S_2 + 2\,HS.$$

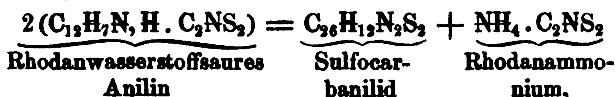
Eine Mischung von Anilin und Schwefelkohlenstoff entwickelt bald Schwefelwasserstoff, und nach längerer Zeit erscheinen Krystalle von Sulfocarbanilid. Bei gewöhnlicher Temperatur sind jedoch Wochen zur Vollendung der Reaction erforderlich. Man erhält dasselbe aber schnell und in beträchtlicher Menge, wenn man eine Mischung von Anilin, Schwefelkohlenstoff und Alkohol in einer Flasche erwärmt, mit welcher ein umgekehrter Liebig'scher Kühlapparat verbunden ist. Sobald die Entwickelung von Schwefelwasserstoff aufgehört hat, wird der krystallinische Rückstand zur Verjagung eines Ueberschusses von Schwefelkohlenstoff gelinde erwärmt und mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt. — Diese Reaction ist der des Ammoniaks auf Schwefelkohlenstoff vollkommen analog. Es bildet sich nämlich in letzterer Reaction Schwefelcyanammonium: $2\,NH_3 + C_2S_4 = NH_4.C_2NS_2 + 2\,HS$, während zugleich durch das Zusammentreffen von Ammoniak und Schwefelkohlenstoff mit dem Schwefelwasserstoff im Entstehungsmomente sich Kohlensulfid-Ammonium erzeugt: $C_2S_4 + 2\,NH_3 + 2\,HS = 2\,NH_4.C_2S_6$.

Auch Melanilin geht beim Behandeln mit alkoholischem Schwefelkohlenstoff in Sulfocarbanilid über, während gleichzeitig Rhodanwasserstoff frei wird:



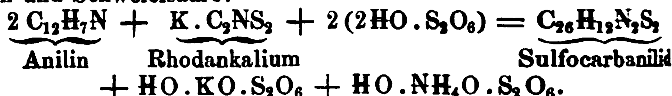
$$\underbrace{C_{26}H_{13}N_3}_{\text{Melanilin}} + C_2S_4 = \underbrace{C_{26}H_{12}N_2S_2}_{\text{Sulfocarbanilid}} + \underbrace{H.C_2NS_2}_{\text{Rhodanwasserstoff.}}$$

Das Sulfocarbanilid entsteht ferner durch Destillation von rhodanwasserstoffsaurem Anilin. 2 Aeq. des letzteren enthalten die Elemente von 1 Aeq. Sulfocarbanilid und 1 Aeq. Schwefelcyanammonium:



$$\underbrace{2\,(C_{12}H_7N, H.C_2NS_2)}_{\text{Rhodanwasserstoffsaures Anilin}} = \underbrace{C_{26}H_{12}N_2S_2}_{\text{Sulfocarbanilid}} + \underbrace{NH_4.C_2NS_2}_{\text{Rhodanammonium,}}$$

welches letztere sich während der Destillation wie gewöhnlich in Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und einen nicht krystallinischen mellanartigen Körper zerlegt. Die Zersetzung des rhodanwasserstoffsauren Anilins durch die Wärme correspondirt der Zerlegung des Carbamid-Carbanilid unter denselben Umständen. — Das Sulfocarbanilid bildet sich endlich neben schwefelsaurem Kali und Ammoniak bei der Destillation eines Gemenges von Anilin, Rhodankalium und Schwefelsäure:

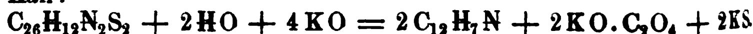


$$\underbrace{2\,C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{K.C_2NS_2}_{\text{Rhodankalium}} + 2(2HO.S_2O_6) = \underbrace{C_{26}H_{12}N_2S_2}_{\text{Sulfocarbanilid}} + HO.KO.S_2O_6 + HO.NH_4O.S_2O_6.$$

Das Sulfocarbanilid bildet farblose perlmutterglänzende Krystallblättchen, welche unter dem Mikroskope die Gestalt von rhombischen Tafeln zeigen. Es ist unlöslich in Wasser; es löst sich aber in Alkohol und Aether. Diese Lösungen besitzen einen intensiv bitteren Geschmack.

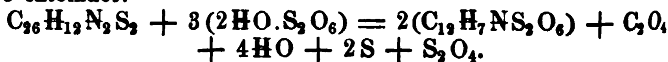
Das Sulfocarbanilid hat einen eigenthümlichen Geruch, der den Händen lange anhaftet und besonders beim Erwärmen der Substanz hervortritt. Es schmilzt bei 140° C. zu einer farblosen Flüssigkeit und destillirt bei einer sehr hohen Temperatur über.

Durch Sieden mit einer alkoholischen Kalilösung verwandelt sich das Sulfocarbanilid allmälig in Carbanilid, während Schwefelkalium gebildet wird. Die Entschwefelung erfolgt leichter bei der Behandlung einer alkoholischen Lösung von Sulfocarbanilid mit Quecksilberoxyd. Beim Siedepunkt der Mischung schwärzt sich das Quecksilberoxyd, indem aller Schwefel in Form von Schwefelquecksilber austritt. Chlor-, Brom-, Jod- und Cyanquecksilber sind ohne Einfluss auf alkoholische Sulfocarbanilidlösung. — Schmelzen mit Kalihydrat reproducirt Anilin unter Bildung von Schwefelkalium und kohlensaurem Kali:



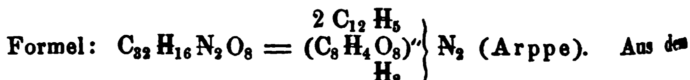
$$C_{26}H_{12}N_2S_2 + 2HO + 4KO = 2C_{12}H_7N + 2KO.C_2O_4 + 2KS.$$

Durch Sieden mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich Sulfanilsäure und Kohlensäure, während sich durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Schwefelwasserstoff Schwefel abscheidet und schweflige Säure entbindet:



$$C_{26}H_{12}N_2S_2 + 3(2HO.S_2O_6) = 2(C_{12}H_7NS_2O_6) + C_2O_4 + 4HO + 2S + S_2O_4.$$

Tartranilid.



Formel: $C_{32}H_{16}N_2O_8 = \left.\begin{matrix}2\,C_{12}H_5\\(C_8H_4O_8)''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ (Arppe). Aus dem

braunen Rückstande, welchen man durch Erhitzen von weinsaurem Anilin auf 150° C. erhält, und aus welchem das gleichzeitig gebildete Tartranil durch Wasser ausgezogen ist, wird das Tartranilid durch starken Alkohol gelöst, durch Thierkohle entfärbt und zum Krystallisiren gebracht.

Es ist in Wasser unlöslich, in Aether schwer löslich und selbst in kochendem Alkohol nicht sehr bedeutend löslich. Es lässt sich ohne anscheinende Zersetzung bis 250° C. erhitzen, schmilzt aber dann und zersetzt sich; etwas unter dem Schmelzpunkt sublimirt es in Gestalt glänzender Blätter; bei stärkerem Erhitzen bildet sich ein glanzloses

rystallinisches oder mehliges Sublimat. In alkoholischer Lösung ge-
ocht, verändert sich das Tartranilid nicht, in heisser Chlorwasserstoff-
iure löst es sich schwer, in Schwefelsäure leicht, in Salpetersäure unter
ieilweiser Zersetzung.

Concentrirte Salpetersäure wirkt auf ganz ähnliche Weise, wie es
eim Tartranil angegeben wurde.

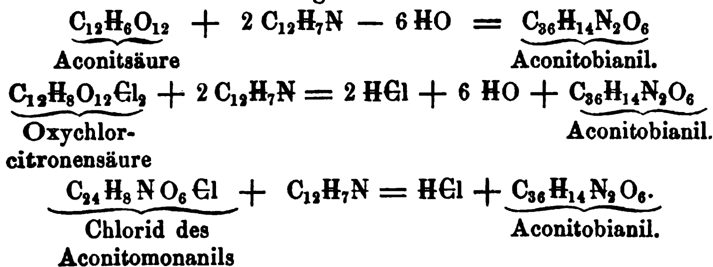
Anhang.

Man kennt zwei Verbindungen, welche von dem Diammoniak ab-
ammend sich zwischen die secundären und tertiären Diamide stellen,
isofern in ihnen 5 Aeq. Wasserstoff durch Radicale vertreten sind.
'ertiäre Amide selbst sind, wie schon bemerkt, in der Anilinreihe
och nicht dargestellt.

Aconitobianil.

Phenyl-Aconitimid. Formel: $C_{36}H_{14}N_2O_6 = \left.\begin{matrix} 2\,C_{12}H_5 \\ (C_{12}H_3O_6)''' \\ H \end{matrix}\right\} N_2$

Pebal). Diese Verbindung wird auf verschiedene Weise gebildet und
ntsteht sowohl durch directe Einwirkung der Aconitsäure auf Anilin,
ls auch, wenn Oxychlorcitronensäure oder das Chlorid des Aconito-
nonanils mit Anilin zusammengebracht werden:



$$\underbrace{C_{12}H_6O_{12}}_{\text{Aconitsäure}} + 2\,C_{12}H_7N - 6\,HO = \underbrace{C_{36}H_{14}N_2O_6}_{\text{Aconitobianil.}}$$

$$\underbrace{C_{12}H_8O_{12}Cl_2}_{\text{Oxychlor-citronensäure}} + 2\,C_{12}H_7N = 2\,HCl + 6\,HO + \underbrace{C_{36}H_{14}N_2O_6}_{\text{Aconitobianil.}}$$

$$\underbrace{C_{24}H_8NO_6Cl}_{\text{Chlorid des Aconitomonanils}} + C_{12}H_7N = HCl + \underbrace{C_{36}H_{14}N_2O_6.}_{\text{Aconitobianil.}}$$

Um das Aconitobianil auf directem Wege aus Aconitsäure und
inilin darzustellen, erhitzt man reine Aconitsäure mit 3 Aeq. Anilin
m Oelbade langsam auf 140°C. Die Masse schmilzt unter Entwicke-
ung von Wasser zu einer gelben Flüssigkeit, welche nach beendigter
Einwirkung zu einer krystallinischen Masse erstarrt, aus welcher nach
lem Erkalten das überschüssige Anilin mittelst Salpetersäure ausgezo-
;en und so das Aconitobianil als ein strohgelbes Pulver erhalten wird.

Wendet man Oxychlorcitronensäure zur Darstellung des Aconito-
ianils an, so hat man Sorge zu tragen, dass nicht zu grosse Mengen
lerselben mit Anilin auf einmal in Berührung kommen, da die Einwir-
ung ausserordentlich heftig ist und leicht braungefärbte Körper ent-
tehen.

Man trägt daher am besten die gepulverte Oxychlorcitronensäure in
leinen Portionen zu Anilin bis die Masse zähe und dickflüssig wird und
rhitzt sie dann, wenn alle Einwirkung vorüber ist, im Oelbade bis zum
Schmelzen. Die erkaltete Masse wird mit Wasser und verdünnter
Chlorwasserstoffsäure ausgekocht und mit Weingeist behandelt, welcher
inen leicht löslichen Körper aufnimmt und ein strohgelbes Pulver zu-
rücklässt. Dieses löst sich in viel kochendem Alkohol und krystallisirt
beim Erkalten in feinen, blass strohgelben Nadeln. Die Farbe lässt

sich dieser Verbindung nicht entziehen. Versucht man dies mit Thier-kohle zu erzielen, so nimmt dieselbe den grössten Theil des Aconito-bianils in sich auf.

Kocht man Aconitobianil mit Ammoniak oder schliesst man das-selbe mit Ammoniak in eine Glasröhre ein und erhitzt, bis sich alles gelöst hat, so bildet sich eine gelbe Flüssigkeit, aus welcher Chlor-wasserstoffsäure einen röthlichweissen Niederschlag fällt, welcher die dem Aconitobianil entsprechende Säure zu sein scheint:



$$\underbrace{C_{36}H_{14}N_2O_6}_{\text{Aconitobianil}} + 2\,HO = \underbrace{C_{36}H_{16}N_2O_8}_{\text{Aconitobianilsäure.}}$$

Es ist nicht gelungen diese Säure in reinem Zustande abzuscheiden.

Citrobianil.

Phenylcitrimid, Citranilimid, Anilid der Citromonanil-säure. Formel: $C_{36}H_{16}N_2O_8 = \left.\begin{matrix} 2\,C_{12}H_5 \\ (C_{12}H_5O_8)''' \\ H \end{matrix}\right\} N_2$ (Pebal).

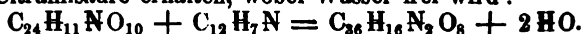
Es bildet sich bei der Einwirkung des Anilins auf die Citronen-säure gleichzeitig mit Citranilid (s. d. folgd. Verb.), Citranilsäure und Citrobianilsäure (S. 1111 u. 1112).

Das Citrobianil enthält die Elemente von 1 Aeq. Citronensäure und 2 Aeq. Anilin, von denen sich die Elemente von 6 Aeq. Wasser getrennt haben:



$$2\,C_{12}H_7N + 3\,HO\,.\,C_{12}H_5O_{11} - 6\,HO = C_{36}H_{16}N_2O_8.$$

Dieser Körper lässt sich auch durch die Einwirkung des Anilins auf die Citranilsäure erhalten, wobei Wasser frei wird:



$$C_{24}H_{11}NO_{10} + C_{12}H_7N = C_{36}H_{16}N_2O_8 + 2\,HO.$$

Das Citrobianil lässt sich demnach auch als das Anilid der Citra-nilsäure betrachten.

Die Darstellung des Citrobianils ist unter Citranilid (s. u.) gegeben.

Dieser Körper krystallisirt in farblosen sechsseitigen Tafeln und schief abgestumpften vierseitigen Nadeln, welche letztere die Eigen-schaft besitzen, über Schwefelsäure gestellt zu verwittern. Schwerlös-lich in Wasser, leicht löslich in kochendem Weingeist. Durch längere Behandlung mit siedendem concentrirten Ammoniak wird die entspre-chende Anilsäure (Citranilsäure) gebildet.

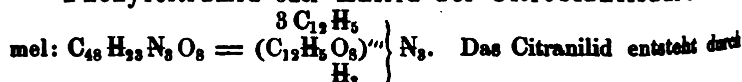
C. Triamide.

a. Secundäre Triamide.

In den wenigen der hier bekannten sind je 3 Aeq. Wasserstoff durch ein dreiatomiges elektronegatives Radical vertreten.

Citranilid.

Phenylcitramid oder Anilid der Citrobianilsäure. For-



mel: $C_{48}H_{23}N_3O_8 = \left.\begin{matrix} 3\,C_{12}H_5 \\ (C_{12}H_5O_8)''' \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3$. Das Citranilid entsteht durch aufeinanderfolgende Wechselzersetzung zwischen Citronensäure, Citra-nilsäure und Citrobianilsäure auf Anilin.

Bei der Darstellung der Anilide der Citronensäure, durch Erhitzen

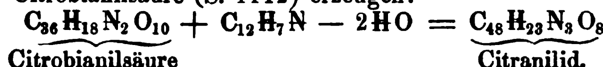
dieser mit Anilin, bildet sich immer Citranilsäure, Citrobianil und Citranilid zugleich, selbst wenn Anilin genug vorhanden wäre, um Citranilid für sich zu bilden. Citrobianil (s. d. vorst. Verb.) bildet gewöhnlich die Hauptmasse des Products.

Das Citranilid enthält die Elemente von 1 Aeq. Citronensäure und 3 Aeq. Anilin — 6 Aeq. Wasser:



$$\underbrace{C_{12}H_8O_{14}}_{\text{Citronensäure}} + 3\underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} - 6HO = \underbrace{C_{48}H_{23}N_3O_8}_{\text{Citranilid.}}$$

Das Citranilid lässt sich auch durch die Einwirkung des Anilins auf die Citrobianilsäure (S. 1112) erzeugen:



$$\underbrace{C_{36}H_{18}N_2O_{10}}_{\text{Citrobianilsäure}} + C_{12}H_7N - 2HO = \underbrace{C_{48}H_{23}N_3O_8}_{\text{Citranilid.}}$$

Das Citranilid kann daher auch, nach Pebal, als Citrobianilanilid (Anilid der Citrobianilsäure) betrachtet werden.

Zur Darstellung des Citranilids wird krystallisirte Citronensäure mit einem kleinen Ueberschuss von wasserhaltigem Anilin längere Zeit auf 140° bis 150° C. erhitzt, bis die Entwickelung von Wasserdämpfen zu Ende ist. Der so erhaltene braunrothe glasige Rückstand wird mit Wasser ausgekocht, und das zurückbleibende gelbe Pulver in Alkohol gelöst und die Lösung durch Thierkohle entfärbt.

Aus dieser weingeistigen Lösung scheiden sich beim Erkalten Krystalle von prismatischem und andere von flach blättrigem Habitus aus. Erstere entfernt man durch Auslesen und bringt sie über Schwefelsäure, wodurch nach einiger Zeit ein Theil derselben undurchsichtig wird, während ein anderer unverändert bleibt.

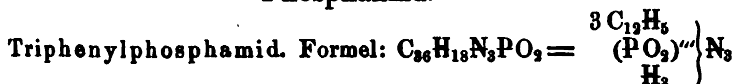
Die undurchsichtig werdenden Prismen, sowie die blätterig sechsseitigen Krystalle sind das Citrobianil oder Anilid der Citromonanilsäure, die durchsichtig bleibenden das Citranilid oder Anilid der Citrobianilsäure. Durch freiwilliges Verdunsten der alkoholischen Lösung krystallisirt das Citranilid in feinen, gewöhnlich concentrisch gruppirten, der Länge nach gestreiften perlmutterglänzenden Prismen.

Das Citranilid ist schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol. Beim Kochen mit Kalilauge von 1,27 specif. Gewicht oder stärkerem Ammoniak wird es nicht verändert, kann daher durch diese Agentien von dem gleichzeitig gebildeten Citrobianil leicht befreit werden.

Schliesst man aber Citranilid mit Ammoniak in eine Röhre ein und erwärmt auf 165° C., so wird es aufgelöst und nach dem Oeffnen der Röhre findet man freies Anilin und citrobianilsaures Ammoniak. (s. Citrobianilsäure S. 1112).

Demnach scheint das Citranilid mit grösserem Recht als das Anilid der Citrobianilsäure zu betrachten zu sein; denn das wahre Citranilid sollte bei dieser Zersetzung Anilin und Citronensäure geben.

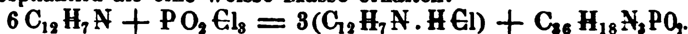
Phosphanilid.



Triphenylphosphamid. Formel: $C_{36}H_{18}N_3PO_2 = \left.\begin{matrix} 3\,C_{12}H_5 \\ (PO_2)''' \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3$ (Schiff).

Dieses Anilid entsteht bei der Einwirkung von Phosphorylchlorid auf wasserfreies Anilin. Es verwandelt sich das anfangs flüssige Ge-

menge in eine weisse Masse, welche zur Vollendung der Reaction etwas erwärmt wird. Nach dem Erkalten wird das gleichzeitig gebildete chlorwasserstoffsaure Anilin durch Wasser entfernt und so das Phosphanilid als eine weisse Masse erhalten:



$$6\,C_{12}H_7N + PO_2Cl_3 = 3(C_{12}H_7N\,.\,HCl) + C_{36}H_{18}N_3PO_2.$$

Beim Erhitzen entweicht eine ölige Substanz (wahrscheinlich Anilin) und es bleibt eine graue Substanz, die mit Kalihydrat geschmolzen Anilin entwickelt, indem phosphorsaures Alkali zurückbleibt.

Sulfophosphanilid.

Sulfotriphenylphosphamid scheint sich bei der Einwirkung von Sulfophosphorylchlorid auf Anilin zu bilden, doch ist es noch nicht gelungen, dasselbe von dem gleichzeitig sich bildenden chlorwasserstoffsauren Anilin zu trennen.

---

2. Verbindungen, welche nach dem Wassertypus zusammengesetzt sind.

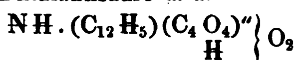
Durch Aufnahme von Wasser 2 HO geht das Ammoniak NH_3 in Ammoniumoxydhydrat $\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$ über, welches dann dem Wassertypus angehört. Durch Vertretung der Wasserstoffäquivalente in dem Ammonium bildet sich eine grosse Reihe von Verbindungen, sämmtlich dem Wassertypus angehörend; allein von sehr verschiedenen Eigenschaften, je nach der Natur der eingetretenen Radicale. Auch ist die Wahrscheinlichkeit einer ausserordentlichen Mannigfaltigkeit nicht zu verkennen, da sich die Vertretung auf 1, 2, 3 oder 4 Aeq. Wasserstoff erstrecken kann. Wenn man ferner das Vorkommen von Säuren bedenkt, welche 2 und 3 Aeq. Wasser entsprechen, so hat die Annahme von Di- und Triammoniumoxydhydraten durchaus nichts Ungereimtes. Allein von den möglichen Fällen haben bis jetzt nur ganz wenige eine experimentelle Illustration gefunden.

Primäre Ammoniumoxydhydrate, Verbindungen, in welchen nur 1 Aeq. Wasserstoff im Ammonium vertreten ist, sind in der Anilinreihe bis jetzt unbekannt oder zu unbeständig, um sich isoliren zu lassen. Phenylammoniumoxydhydrat spaltet sich im Augenblick der Abscheidung aus den Anilinsalzen in Anilin und Wasser.

Secundäre Ammoniumoxydhydrate kennt man hier keine, welche 2 Aeq. Wasserstoff durch Phenyl und durch ein zweites einatomiges Radical vertreten enthalten. Phenyläthylammoniumoxydhydrat spaltet sich beim Freiwerden in Aethylanilin und Wasser. Sind im Ammonium beide Wasserstoffäquivalente durch ein zweiatomiges Radical vertreten, so entstehen die gewöhnlichen Aminsäuren (s. S. 710) von der allgemeinen Formel $\left.\begin{matrix}NH_2\,.\,R''\\H\end{matrix}\right\}O_2$; Verbindungen, die unter den Abkömmlingen des Anilins keine Repräsentanten haben können.

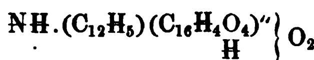
Tertiäre Ammoniumoxydhydrate sind nur solche als beständig bekannt, welche neben Phenyl ein zweiatomiges Radical R″ enthalten. Die Anzahl der hierher gehörenden Verbindungen ist sehr gross, es sind die sogenannten Anilsäuren oder Anilidsäuren

von der allgemeinen Formel $\left.\begin{matrix} NH.(C_{12}H_5).R'' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ wie die Oxanilsäure, die Phtalanilsäure u. a.



$\left.\begin{matrix} NH.(C_{12}H_5)(C_4O_4)'' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

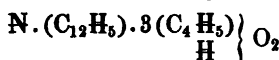
Phenyloxalylammoniumoxydhydrat



$\left.\begin{matrix} NH.(C_{12}H_5)(C_{16}H_4O_4)'' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

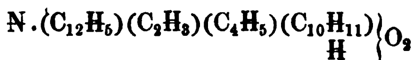
Phenylphtalylammoniumoxydhydrat.

Endlich giebt es Verbindungen, in denen alle 4 Aeq. Wasserstoff des Ammoniums vertreten sind; wir können diese quartäre Ammoniumoxydhydrate nennen. Neben dem Phenyl können 3 Wasserstoffäquivalente durch drei einatomige elektropositive Radicale vertreten sein; diese Verbindungen sind die sogenannten Ammoniumbasen:



$\left.\begin{matrix} N.(C_{12}H_5).3(C_4H_5) \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

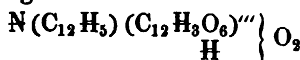
Triäthylphenylammoniumoxydhydrat



$\left.\begin{matrix} N.(C_{12}H_5)(C_2H_3)(C_4H_5)(C_{10}H_{11}) \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

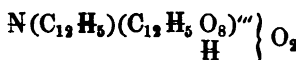
Methyläthylamylphenylammoniumoxydhydrat.

Sind neben dem Phenyl elektronegative Radicale, so hat man bis jetzt nur solche Verbindungen stabil gefunden, welche ein dreiatomiges Radical der Art ($\overline{R}'''$) enthalten; die Aconitalsäure, die Citranilsäure gehören hierher:



$\left.\begin{matrix} N(C_{12}H_5)(C_{12}H_3O_6)''' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Phenylaconitylammoniumoxydhydrat



$\left.\begin{matrix} N(C_{12}H_5)(C_{12}H_5O_8)''' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Phenylcitrylammoniumoxydhydrat.

a. Tertiäre Ammoniumoxydhydrate.

Vertretung von 3 Aeq. Wasserstoff durch ein einatomiges elektropositives und ein zweiatomiges elektronegatives Radical.

Camphoranilsäure.

Camphoranilidsäure, Anilocamphoraminsäure.

Formel: $C_{32}H_{21}NO_6 = \left.\begin{matrix} NH.(C_{12}H_5)(C_{20}H_{14}O_4)'' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ (Gerhardt, Laurent).

Entsteht durch Einwirkung der Wärme auf saures camphorsaures Anilin, wobei 2 Aeq. Wasser austreten, oder durch Behandlung des Camphoranils mit Ammoniak unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser. Erhält man ein Gemenge von wasserfreier Camphorsäure und Anilin einige Zeit im Schmelzen, so bilden sich gleichzeitig Camphoranil und Camphoranilsäure. Letztere wird durch Behandlung mit Ammoniak gelöst, welches ersteres zurücklässt; durch Zusatz von verdünnter Salpetersäure zu der Lösung des Ammoniaksalzes fällt sie als flockiger Niederschlag zu Boden, welcher beim Waschen mit siedendem Wasser zu einem weichen Harze schmilzt, das nur bei fortgesetztem Kochen eine krystallinische Structur annimmt. Wenn man dasselbe in sehr verdünntem, siedendem Alkohol löst, so scheidet sich die Säure beim Erkalten in weissen Krystallnadeln ab. Aus starkem Alkohol, so wie aus Aether, worin sie ebenfalls löslich ist, scheidet sie sich harzartig aus. — Beim

Erhitzen zerlegt sie sich in Anilin und wasserfreie Camphorsäure. — Durch Zusammenschmelzen mit Kalihydrat bildet sich ebenfalls Anilin und camphorsaures Kali.

Das camphoranilsaure Ammoniak ist sowohl im krystallinischen, wie im harzartigen Zustande bekannt. Durch Fällung desselben mit salpetersaurem Silber schlägt sich das Silbersalz als weisse in Wasser wenig lösliche Verbindung nieder. Kalk- und Barytsalz sind im Wasser löslich, wenigstens wird camphoranilsaures Ammoniak weder durch Chlorcalcium noch durch Chlorbarium gefällt.

Carbanilsäure.

Phenylcarbaminsäure. Formel: $C_{14}H_7NO_4 = \left.\begin{matrix} NH.(C_{12}H_5)(C_2O_2)'' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.

Man kennt zwei auf verschiedene Weise entstehende Verbindungen, die Anthranilsäure und die Benzaminsäure, welche nach der Formel $C_{14}H_7NO_4$ zusammengesetzt sind und beide mit der Anilinreihe in engsten Zusammenhange stehen, die letztere durch ihre Bildungsweise, die erstere durch ihre Zersetzungen. Beide Säuren sind in ihrem Verhalten einander sehr ähnlich, zeigen aber eine hinreichende Anzahl abweichender Merkmale, welche die Annahme, dass beide identisch seien, vollkommen ausschliessen. Trotz mehrfacher Untersuchungen über diesen Gegenstand ist das gegenseitige Verhältniss dieser beiden Säuren und namentlich die Frage, welche von beiden die wahre Carbanilsäure sei, noch nicht als erledigt zu betrachten. Möglicherweise beanspruchen beide Verbindungen diese Stellung und stehen vielleicht in derselben Beziehung zu einander wie Alpha- und Betabenzol, Alpha- und Betanitranilin. Nach den Untersuchungen von Gerland ist die Anthranilsäure die eigentliche Carbanilsäure, d. i. Kohlensäure, in welche Anilid $C_{12}H_6N$ eingetreten ist $= HO.C_2 \begin{matrix} O_3 \\ C_{12}H_6N \end{matrix}$. Die Benzaminsäure aber wäre eine Benzoësäure, in welche NH_2 an die Stelle von Wasserstoff getreten ist, daher eine Amidobenzoësäure: $HO.C_{14}\left.\begin{matrix} H_4 \\ NH_2 \end{matrix}\right\} O_3$. Der Unterschied, welcher in dieser Bezeichnungsweise liegt fällt aber weg, wenn man die Benzoësäure als Phenylkohlensäure $C_2 \begin{matrix} O_3 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}$ ansieht.

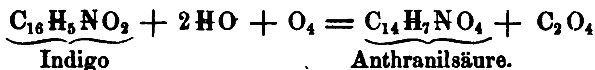
Wir geben im Folgenden die Beschreibung beider Säuren getrennt.

Anthranilsäure (Fritszche).

Zur Darstellung der Anthranilsäure kocht man gepulverten möglichst reinen Indigo in einem eisernen Gefäss mit concentrirter Kalilauge, verdünnt die Lösung wiederholt mit Wasser und setzt, noch ehe aller Indigo verschwunden ist, Braunstein in kleinen Portionen zu, bis ein Theil der Masse in Wasser gelöst, und sich selbst überlassen, kein Blau mehr absetzt. Die fest gewordene Mischung wird in heissem Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, von dem enstandenen graubraunen Niederschlag abfiltrirt und nach dem Abstumpfen der Säure zur Trockne eingedampft. Dieser Masse entzieht kaltes Wasser oder Weingeist anthranilsaures Kali, aus welchem die Säure mittelst Essigsäure abgeschieden wird. Um sie zu reinigen,

wird sie an Kalk gebunden und das krystallisirte Kalksalz in heisser Lösung mit Essigsäure zersetzt.

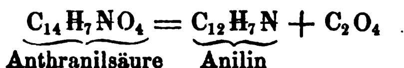
Die Umwandlung des Indigos in Anthranilsäure erfolgt unter Wasser- und Sauerstoffaufnahme, während Kohlensäure ausgeschieden wird:



$$\underbrace{C_{16}H_5NO_2}_{\text{Indigo}} + 2HO + O_4 = \underbrace{C_{14}H_7NO_4}_{\text{Anthranilsäure.}} + C_2O_4$$

Aus dem Anilin ist die Anthranilsäure bis jetzt noch nicht dargestellt worden.

Die Anthranilsäure krystallisirt in halbe Zoll langen, gelblichen regelmässigen, durch zwei Flächen zugespitzten Blättern von grossem Glanz, welche in kaltem Wasser wenig, reichlich in siedendem Wasser löslich sind. Auch Alkohol und Aether nehmen sie in grosser Menge auf. Die Lösung besitzt einen süsslichen Geschmack und reagirt sauer. Die Anthranilsäure schmilzt bei 135° C. und sublimirt in der Benzoësäure ähnlichen Blättchen. Mit grobem Glaspulver gemengt und erhitzt, zerfällt sie in Kohlensäure und Anilin:



$$\underbrace{C_{14}H_7NO_4}_{\text{Anthranilsäure}} = \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + C_2O_4$$

Leitet man durch die wässerige Lösung einen Strom von salpetriger Säure (aus arseniger Säure und Salpetersäure bereitet), so entwickelt sich Stickstoffgas ohne Beimengung von Kohlensäure, und die Flüssigkeit bleibt vollkommen klar. Wird das Einleiten der salpetrigen Säure unterbrochen, sobald die Entwickelung von Stickstoff aufgehört hat und dann die Lösung durch Abdampfen concentrirt, so erstarrt sie beim Erkalten zu einem Netzwerke kleiner Nadeln von Salicylsäure:



$$\underbrace{C_{14}H_7NO_4}_{\text{Anthranilsäure}} + NO_3 = \underbrace{C_{14}H_6O_6}_{\text{Salicylsäure}} + HO + 2N.$$

Die Anthranilsäure verbindet sich sowohl mit Basen (Fritzsche) als auch mit Säuren (Kubel).

Von diesen Verbindungen sind bis jetzt folgende bekannt.

Anthranilsaurer Kalk, $CaO.C_{14}H_6NO_3$, krystallisirt in farblosen Rhomboëdern, die sich schwer in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser lösen.

Anthranilsaures Silberoxyd: $AgO.C_{14}H_6NO_3$. Weisse Krystallblättchen, welche man erhält, wenn man eine siedende Lösung von anthranilsaurem Kali mit salpetersaurem Silber vermischt.

Die von Chancel als carbanilsaures Methyl (Carbanimethylan) und carbanilsaures Aethyl (Carbanilethan) beschriebenen Verbindungen sind gewiss nur die mit diesen isomeren benzaminsauren Verbindungen. Die entsprechenden anthranilsauren Verbindungen sind noch nicht dargestellt worden.

Chlorwasserstoffsäure-Anthranilsäure: $C_{14}H_7NO_4.HCl$. Trockene Anthranilsäure absorbirt trockene Chlorwasserstoffsäure, ohne aber auf diese Weise eine constante Verbindung zu bilden; löst man dagegen die Anthranilsäure in erwärmter concentrirter Chlorwasserstoffsäure, so erhält man beim Erkalten die Verbindung in Form feiner Nadeln. Beim Erhitzen liefert sie ein krystallinisches Sublimat, welches chlorwasserstoffsaures Anilin zu sein scheint.

Oxalsäure-Anthranilsäure, $2(C_{14}H_7NO_4, HO).C_4O_6$, aus

der Chlorwasserstoffsäureverbindung mittelst oxalsaurem Silberoxyd dargestellt, krystallisirt sie in kleinen seidenglänzenden Schuppen.

Salpetersäure-Anthranilsäure, $C_{14}H_7NO_4, HO.NO_5$, erhält man durch Fällen der vorigen Verbindung mit 1 Atom salpetersaurem Silber. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Verdunsten grosse prismatische Krystalle, die in kochendem Weingeist leicht löslich sind.

Schwefelsäure-Anthranilsäure, $2(C_{14}H_7NO_4, HO)SO_3$, wird in ähnlicher Weise wie die vorhergehende Verbindung durch Fällung einer Lösung der Chlorwasserstoffsäure-Anthranilsäure mit schwefelsaurem Silberoxyd dargestellt. Bildet concentrisch vereinigte Nadeln.

Benzaminsäure.

Carbanilsäure von Zinin, Chancel, Amidobenzoësäure. Die Benzaminsäure bildet sich durch Einwirkung von Schwefelammonium, Essigsäure in Gegenwart von Eisen, oder überhaupt bei Einwirkung von Wasserstoff in *statu nascenti* auf Nitrobenzoësäure, oder durch Kochen von Carbanilamid (Phenylharnstoff, Anilinharnstoff S. 1087) mit starker Kalilauge.

Man hat früher die Benzaminsäure Zinin's und die Carbanilsäure Chancel's für identisch mit der Anthranilsäure gehalten, aber neuere vergleichende Untersuchungen von Gerland haben dargethan, dass diese beiden Säuren zwar unter sich identisch, aber von der Anthranilsäure verschieden sind.

Zur Darstellung dieser Säure aus Nitrobenzoësäure mittelst Schwefelammonium verfährt man, nach Gerland, am besten wie folgt. Man löst die Nitrobenzoësäure in überschüssigem Ammoniak, sättigt mit Schwefelwasserstoff und kocht die Flüssigkeit unter fortwährendem Einleiten von Schwefelwasserstoff bei möglichst vollkommenem Luftabschluss, bis kein Schwefelwasserstoff mehr absorbirt wird. Die Lösung von dem ausgeschiedenen Schwefel abgegossen und mit Essigsäure neutralisirt, scheidet fast farblose Benzaminsäure aus, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein erhalten wird.

Nach Schiff erhält man diese Säure, indem man eine Mischung von Nitrobenzoësäure und Eisenfeilspähnen in einer geräumigen Schale mit Essigsäure versetzt und nach stattgehabter Reaction die überschüssige Essigsäure auf dem Wasserbade abdunsten lässt; man pulvert dann die trockene Masse und zieht die gebildete Benzaminsäure mit Kalilauge aus. Aus der alkalischen Lösung wird die Benzaminsäure durch eine Säure gefällt und durch Umkrystallisiren gereinigt.

Endlich kann man auch, nach Limpricht, nitrobenzoësaures Aethyl mit Eisen und Essigsäure erwärmen und das entstandene benzaminsaure Aethyl durch weingeistiges Kali zersetzen.

Nach Chancel erhält man diese Säure, indem man Carbanilamid mit starker Kalilauge so lange kocht, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt; durch Uebersättigen der Flüssigkeit mit Essigsäure scheidet man dann die Säure in kleinen nadelförmigen Krystallen ab, die durch Umkrystallisiren rein erhalten werden. Diese Säure bildet im reinen Zustande farblose prismatische Krystalle von süss-säuerlichem Geschmack, die sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol lösen.

Die Benzaminsäure zersetzt sich in ihren Lösungen allmälig an der Luft und bildet braune harzige Körper. Beim Erhitzen schmilzt sie und giebt weisse, zum Husten reizende Dämpfe, der Benzoësäure ähnlich riechend, und hinterlässt voluminöse Kohle. Mit Platinschwamm erhitzt, giebt die aus Carbanilamid bereitete Säure Anilin und Kohlensäure. Rauchende Salpetersäure verwandelt die Benzaminsäure bei längerem Kochen in Pikrinsäure. Gasförmige salpetrige Säure bildet in der wässerigen Benzaminsäure unter Entwickelung von Stickgas zuerst einen rothen amorphen Niederschlag, der sich bei fortgesetzter Einwirkung wieder löst; die rothbraune, widerlich bitter schmeckende Flüssigkeit scheidet nach dem Abdampfen zur Syrupconsistenz gelbe Krystalle von unreiner, der Salicylsäure isomerer Oxybenzoësäure ($C_{14}H_6O_6$) ab. Beim Kochen mit Wasser und Braunstein wird die Benzaminsäure in Benzoësäure verwandelt. Ebenso, aber rascher wirken übermangansaures Kali und Chlor in wässeriger Lösung. In weingeistiger Lösung bilden sich durch Einleiten von Chlor schwarze harzartige Producte.

Die Salze dieser Säure haben grosse Aehnlichkeit mit denen der Anthranilsäure, die der Alkalien und alkalischen Erden sind sehr löslich in Wasser und Alkohol und können nur schwierig krystallisirt erhalten werden.

Benzaminsaures Aethyl, phenylcarbaminsaures Aethyl, carbanilsaures Aethyl, Carbanilethan: $C_{18}H_{11}NO_4 = C_4H_5O \, . \, C_{14}H_6NO_3$. Darstellung wie die des benzaminsauren Methyls; durch Kali wird diese Verbindung in Benzaminsäure und Alkohol zerlegt.

Benzaminsaures Bleioxyd. Es giebt drei verschiedene Bleisalze dieser Säure: ein pulverförmiges in Wasser unlösliches, ein anderes schwerlöslich, in Nadeln krystallisirend und ein drittes, sehr löslich in Wasser und in glänzenden Blättchen krystallisirend.

Benzaminsaures Kupferoxyd, $CuO \, . \, C_{14}H_6NO_3$, ist ein grüner Niederschlag, der in Wasser und Alkohol unlöslich, aber leicht in Säuren löslich ist.

Benzaminsaures Methyl, phenylcarbaminsaures Methyl, carbanilsaures Methyl, Carbanimethylan, $C_{16}H_9NO_4 = C_2H_3O \, . \, C_{14}H_6NO_3$ (Chancel). Diesen Aether erhält man durch Behandlung des nitrobenzoësauren Methyls mit Schwefelammonium.

Benzaminsaures Silberoxyd, $AgO \, . \, C_{14}H_6NO_3$, ist ein weisser käsiger Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird. In kochendem Wasser wird dieses Salz braunviolet, ohne sich zu lösen.

Bringt man Chlorbenzoyl mit benzaminsaurem Silber zusammen, so scheidet sich sogleich unter starker Wärmeentwickelung Chlorsilber ab. Das Product dieser Reaction wird mit Alkohol behandelt, wodurch das überschüssige Benzoylchlorid in benzoësaures Aethyl verwandelt wird; nach dem Abdampfen wird der Rückstand mit Ammoniak ausgezogen und aus der gebildeten Lösung die Glycobenzaminsäure durch Chlorwasserstoffsäure gefällt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Die Benzaminsäure besitzt, wie die Anthranilsäure, die Eigenschaft, sich auch mit Säuren verbinden zu können, und die durch directe Vereinigung erhaltenen Verbindungen zeigen wiederum die grösste Aehnlichkeit mit den analogen Verbindungen der Anthranilsäure (Gerland).

Chlorwasserstoffsäure-Benzaminsäure-Platinchlorid:

$C_{14}H_7NO_4, HCl + PtCl_2$ (Cahours). Diese Verbindung wird erhalten durch Zusammenbringen einer kochenden alkoholischen Lösung der Chlorwasserstoffsäure-Benzaminsäure mit überschüssigem Platinchlorid. Beim Abdampfen erhält man dann feine goldgelbe Nadeln von obiger Zusammensetzung.

Salpetersäure-Benzaminsäure: $C_{14}H_7NO_4, HO.NO_5$. Salpetersäure, frei von salpetriger Säure, löst die Benzaminsäure in der Wärme ohne Gasentwickelung auf; die Lösung setzt beim Erkalten die Verbindung in kleinen prismatischen Krystallen ab, die durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser rein erhalten werden. Die Verbindung hält sich unverändert an der Luft und löst sich leicht in kochendem Wasser und Alkohol.

Schwefelsäure-Benzaminsäure, $2(C_{14}H_7NO_4.HO).S_2O_6 + 4HO$, bildet sich durch Zusammenbringen von concentrirter Schwefelsäure mit Benzaminsäure. Beim Erkalten bildet sich eine aus glänzenden Nadeln bestehende Masse, welche durch eine zweite Krystallisation aus kochendem Wasser gereinigt wird. Diese Verbindung ist luftbeständig, wird aber theilweise durch Umkrystallisiren aus Wasser zersetzt, indem sich wieder Schwefelsäure und Benzaminsäure bildet. Dasselbe findet statt, wenn man diese Verbindung durch Kali, kohlensauren Baryt oder kohlensaures Blei sättigt, oder mit einer Lösung von Chlorbarium kocht.

Citraconanilsäure.

Citraconanilidsäure.

Formel: $C_{22}H_{11}NO_6 = \left.\begin{matrix} NH.(C_{12}H_5)(C_{10}H_4O_4)'' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ (Gottlieb).

Zur Darstellung dieser Verbindung kocht man Citraconanil mit verdünntem Ammoniak, vermeidet jedoch hierbei längeres Kochen, da dadurch die gebildete Säure leicht wieder in Citraconsäure und Anilin zerlegt wird.

Nach etwa viertelstündigem Sieden lässt man die Flüssigkeit erkalten und fällt durch überschüssige Essigsäure die Citraconanilsäure als ein weisses krystallinisches Pulver, welches von anhaftendem Citraconanil durch Auflösen in einem Gemisch gleicher Theile Alkohol und Aether und Krystallisiren befreit wird. Die Citraconanilsäure krystallisirt zuerst und bildet so kleine schwere glänzende Krystalle, die fast unlöslich in kaltem Wasser sind und beim Erhitzen bis zum Schmelzen wieder zu Citraconanil werden. Kocht man eine wässerige Lösung dieser Säure, so zersetzt sich dieselbe vollständig.

Die Lösung des neutralen Ammoniaksalzes giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag, der sich besonders beim Kochen mit Wasser schwärzt. Es wird hierbei citraconsaures Silber gebildet.

Citraconbinitranilsäure.

Formel: $C_{22}H_9N_3O_{14} = C_{22}[H_9.(NO_4)_2]NO_6$, bildet sich neben Binitranilin durch die Einwirkung kohlensaurer Alkalien auf Citraconbinitranil (S. 1079). Durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zu der gebildeten Lösung wird die Säure als gelber krystallinischer Niederschlag

erhalten, welcher durch Umkrystallisiren aus Alkohol entfärbt werden kann, sich aber leicht zersetzt.

Das Silbersalz bildet blassgelbe Schuppen von der Formel AgO, $C_{22}H_8N_3O_{13}$.

Itaconanilsäure.

Itaconanilidsäure Phenylitaconaminsäure, Formel: $C_{22}H_{11}NO_6 = \left.\begin{matrix} NH.(C_{12}H_5)(C_{10}H_4O_4)'' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ (Gottlieb), wird erhalten, wenn man einen Ueberschuss von Itaconsäure mit Anilin versetzt, die Lösung des sauren itaconsauren Salzes zur Trockne eindampft und den Rückstand etwas über 100° C. erhitzt; alles angewendete Anilin wird hierbei zu Itaconanilsäure, welche sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser von anhängender Itaconsäure befreien lässt. Durch directe Behandlung von Itaconanilid mit Itaconsäure erhält man keine Itaconanilsäure.

Die Itaconanilsäure bildet breite glänzende Nadeln; aus Alkohol krystallisirt, bildet sie Anhäufungen tafelförmiger monoklinometrischer Prismen. Aus der wässerigen Lösung ihrer Salze wird sie auf Zusatz einer Säure als krystallinischer weisser Niederschlag gefällt. Sie giebt mit Chlorkalk keine Anilinreaction. Die Itaconanilsäure schmilzt bei etwa 190° C. unter theilweiser Zersetzung, beim Erhitzen auf 260° C. verwandelt sie sich grösstentheils unter Wasserausscheidung in überdestillirende Citraconsäure und Citraconanil und in zurückbleibende Itaconsäure und Itaconanilid.

Das Hydrat und die Salze dieser Säure sind viel beständiger als die der isomeren Citraconanilsäure (s. d. o.).

Itaconanilsaurer Baryt, $BaO.C_{22}H_{10}NO_5$, bildet sich beim Kochen der Säure mit Wasser und kohlensaurem Baryt ohne Zersetzung der Itaconanilsäure. Dieses Salz ist farblos gummiartig, leicht in Wasser löslich.

Das Bleisalz ist ein weisser käsiger Niederschlag, der nach längerem Verweilen in der Flüssigkeit zu schönen Krystalldrusen wird.

Itaconanilsaures Kupferoxyd, $CuO.C_{22}H_{10}NO_5$, ist blassblau krystallinisch.

Das Natronsalz ist ebenfalls leicht in Wasser löslich und schwierig krystallisirbar.

Itaconanilsaures Silberoxyd, $AgO.C_{22}H_{10}NO_5$, bildet einen krystallinischen weissen Niederschlag, der sich in siedendem Wasser unter geringer Schwärzung löst und beim Erkalten in breiten glänzenden Nadeln krystallisirt. Wiederholt man dieses Umkrystallisiren öfters, so scheiden sich neben diesen Krystallen porcellanartige krystallinische Körner eines nicht näher untersuchten Salzes aus.

Malanilsäure.

Malanilidsäure, Phenylmalaminsäure.
Formel: $C_{20}H_{11}NO_8 = \left.\begin{matrix} NH.(C_{12}H_5)(C_8H_4O_6)'' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ (Arppe).

Diese Säure wird durch Kochen von Malanil mit Ammoniak gebildet. Man verwandelt das gebildete Ammoniaksalz in Barytsalz und zersetzt dieses durch Schwefelsäure unter Vermeidung eines Ueberschusses der letzteren. Sie krystallisirt in weissen, zu Körnern vereinigten Nadeln, röthet Lackmus, treibt Kohlensäure aus, schmilzt bei 145° C. und löst sich in Wasser, Alkohol und auch etwas in Aether. Die Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit essigsaurem Blei einen weissen in Wasser löslichen, mit Eisenchlorid einen gelben Niederschlag.

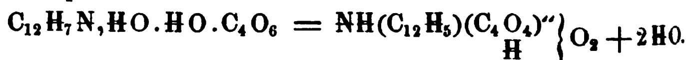
Das Barytsalz krystallisirt in kugelförmigen Aggregaten und löst sich in Wasser, ebenso ist das Silbersalz krystallinisch und in Wasser löslich, röthet sich aber leicht am Licht und besteht aus AgO. $C_{20}H_{10}NO_7$.

Oxanilsäure.

Oxanilidsäure, Aniloxamidsäure.

Formel: $C_{16}H_7NO_6 = \left.\begin{matrix} NH.(C_{12}H_5)(C_4O_4)'' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ (Laurent und Gerhardt.

Diese Säure entsteht aus saurem oxalsauren Anilin durch Austritt von 2 Aeq. Wasser:

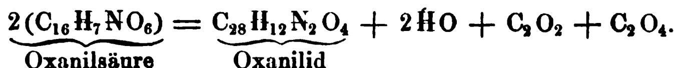


$$\underbrace{C_{12}H_7N,HO.HO.C_4O_6}_{\text{Saures oxalsaures Anilin}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} NH(C_{12}H_5)(C_4O_4)'' \\ H \end{matrix}\right\} O_2}_{\text{Oxanilsäure}} + 2HO.$$

Wird Anilin mit einem grossen Ueberschuss von Oxalsäure 20 Minuten lang stark erhitzt, und der Rückstand darauf mit Wasser ausgekocht, so bleibt Oxanilid zurück, und die Auflösung enthält saures oxanilsaures Anilin, Oxanilsäure und die überschüssige Oxalsäure, so wie Spuren von Formanilid. Beim Erkalten setzt sich eine in der Regel braun gefärbte Krystallisation von oxanilsaurem Anilin ab. Dieses Salz wird durch Kochen mit Barytwasser in unlöslichen oxanilsauren Baryt verwandelt, welchen man mit Wasser wäscht und dann mit einer äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die filtrirte Flüssigkeit setzt beim Erkalten Schuppen von Oxanilsäure ab. Man kann sich das zur Darstellung der Säure nöthige Barytsalz auch durch Auflösen der rohen Krystalle in Ammoniak und Fällen mit Chlorbarium verschaffen. Will man statt dessen Chlorcalcium anwenden, so muss man nach Zusatz desselben zum Sieden erhitzen, filtriren — wenn nöthig — und krystallisiren lassen. Die Abscheidung des Kalkes aus dem Oxanilsäuresalz mittelst Schwefelsäure muss bei Gegenwart von Weingeist stattfinden. — Die Säure, welche neben Oxalsäure in der Mutterlauge aufgelöst bleibt, kann gleichfalls durch Uebersättigen mit Ammoniak und Fällung mit Chlorcalcium erhalten werden. Durch Filtriren der siedenden Lösungen erhält man alle Oxanilsäure in Auflösung, während alle Oxalsäure als Kalksalz zurückbleibt.

Die Oxanilsäure bildet dünne Krystallschuppen, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich; auch von Alkohol wird sie gelöst. Ihre Lösungen reagiren stark sauer, und vertragen Kochen ohne Zersetzung. Durch Kochen mit Kalilauge und selbst mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure wird sie in Oxalsäure und Anilin zerlegt. — Beim Erhitzen der trockenen Säure liefert sie Wasser und ein

Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd, während Oxanilid zurückbleibt:



$$\underbrace{2(C_{16}H_7NO_6)}_{\text{Oxanilsäure}} = \underbrace{C_{28}H_{12}N_2O_4}_{\text{Oxanilid}} + 2HO + C_2O_2 + C_2O_4.$$

Die oxanilsauren Salze sind sämmtlich in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Sie sind mit den isatinsauren Salzen isomer, aber farblos, während letztere eine gelbe Farbe besitzen.

Oxanilsaures Ammoniumoxyd, neutrales, $NH_4O.C_{16}H_6NO_5$, entsteht durch Auflösen der freien Säure in heisser Ammoniakflüssigkeit, und krystallisirt beim Erkalten in schönen, der Säure sehr ähnlichen Schuppen. Es ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich, von den siedenden Flüssigkeiten wird es leicht gelöst. — Das saure Salz, $NH_4O.C_{16}H_6NO_5 + HO.C_{16}H_6NO_5$, wird durch Fällung der neutralen Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure erhalten und bildet, nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in kaltem Wasser schwer lösliche Schüppchen.

Beide Salze fangen bei 190° C. an, sich zu zersetzen. Es entwickelt sich dabei Ammoniak, alsdann ein Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure nebst ein wenig Anilin, während Oxanilid zurückbleibt.

Oxanilsaures Anilin, saures, $C_{12}H_7N,HO.C_{16}H_6NO_5 + HO.C_{16}H_6NO_5$, kann durch häufiges Umkrystallisiren der braunen Krystalle erhalten werden, welche sich bei der Auflösung des rohen Products der Einwirkung von Oxalsäure auf Anilin in siedendem Wasser absetzen. Es behält selbst nach vielfachem Umkrystallisiren einen Stich ins Braune bei, und bildet verwirrte, fast verfilzte Nadeln ohne Glanz, ist in kaltem Wasser wenig, in siedendem leicht löslich. — Beim Erhitzen giebt es Anilin und die Zersetzungsproducte der Oxanilsäure. Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zu der Lösung dieses Salzes scheidet keine Oxanilsäure ab.

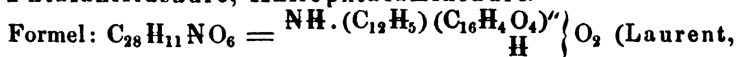
Oxanilsaurer Baryt, $BaO.C_{16}H_6NO_5$, fällt beim Vermischen einer Lösung von oxanilsaurem Ammoniak mit Chlorbarium als weisser Niederschlag zu Boden, der sich in vielem siedenden Wasser löst. Während des Erkaltens scheidet er sich in schillernden Krystallschuppen ab, welche unter dem Mikroskop als Rhomboëder erscheinen.

Oxanilsaurer Kalk, $CaO.C_{16}H_6NO_5$, durch Fällung einer concentrirten Auflösung von oxanilsaurem Ammoniak mit Chlorcalcium erhalten, bildet einen weissen, schwer löslichen Niederschlag, welcher beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in strahlenförmig gruppirten Nadeln anschiesst.

Oxanilsaures Silberoxyd, $AgO.C_{16}H_6NO_5$, erhält man durch Fällen von oxanilsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd; es bildet nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser krystallinische Tafeln.

Phtalanilsäure.

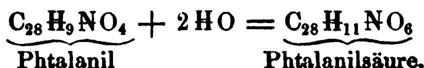
Phtalanilidsäure, Anilophtalaminsäure.



Formel: $C_{28}H_{11}NO_6 = \left.\begin{matrix} NH.(C_{12}H_5)(C_{16}H_4O_4)'' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ (Laurent, Gerhardt).

Wird Phtalanil (S. 1080) unter Zusatz von etwas Alkohol und

Ammoniak gekocht, so geht es unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in Phtalanilsäure über,



$$\underbrace{C_{28}H_9NO_4}_{\text{Phtalanil}} + 2HO = \underbrace{C_{28}H_{11}NO_6}_{\text{Phtalanilsäure}},$$

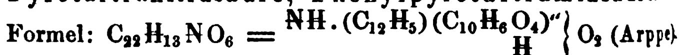
welche als Ammoniaksalz gelöst bleibt. Die noch siedende Lösung wird mit Salpetersäure versetzt, worauf die Phtalanilsäure beim Erkalten krystallisirt.

Sie bildet unregelmässige Blätter, ist in Alkohol und Aether leicht, in heissem Wasser ziemlich löslich, wird von kaltem Wasser nur wenig gelöst. Ihre Lösung reagirt sauer. Sie schmilzt bei 192° C., zerfällt dabei aber leicht in Phtalanil und Wasser. — Mit Kalihydrat zusammengeschmolzen giebt sie Anilin und hinterlässt phtalsaures Kali.

Ihre Verbindungen sind kaum gekannt. Das Silbersalz und Bleisalz werden durch Fällung des Ammoniaksalzes als weisse Niederschläge erhalten. Chlorcalcium und Chlorbarium erzeugen keine Niederschläge.

Pyrotartranilsäure.

Pyrotartranilidsäure, Phenylpyrotartraminsäure.



Formel: $C_{22}H_{13}NO_6 = \left.\begin{matrix} NH.(C_{12}H_5)(C_{10}H_6O_4)'' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ (Arppe).

Diese Säure wird gebildet, wenn Anilin tropfenweise zu wasserfreier Pyroweinsäure gesetzt wird; die Mischung erhitzt sich stark und erstarrt endlich zu einer krystallinischen Masse von Pyrotartranilsäure.

Ausserdem ist diese Säure ein Zersetzungsproduct des Pyrotartranils (S. 1080) durch Alkalien in der Wärme.

Die nach beiden Methoden erhaltene rohe Säure wird durch Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol und Entfärben mit Thierkohle als voluminöser, aus glänzenden Krystallen bestehender Niederschlag erhalten.

Die Pyrotartranilsäure lässt sich bis auf 140° C. ohne Gewichtsverlust erhitzen, bei 147° C. schmilzt sie unter Wasserverlust und theilweiser Umwandlung in Pyrotartranil. Sie löst sich ziemlich schwierig in Wasser, leicht in Alkohol, röthet Lackmus und treibt die Kohlensäure aus den Salzen derselben aus, wird aber schon von Essigsäure aus den Lösungen ihrer Salze abgeschieden. Mit den Alkalien und alkalischen Erden bildet sie leicht lösliche, mit den Metalloxyden schwerlösliche Salze. Ueberschüssiges kochendes Alkali zersetzt die Säure.

Das Ammoniaksalz bildet eine strahlige krystallinische Masse, die leicht Ammoniak verliert und von heissem Wasser zersetzt wird. Ihm ähnlich ist das Kalisalz.

Das Barytsalz ist körnig-krystallinisch.

Das Bleisalz ist körnig-krystallinisch, wird durch Kochen mit Wasser klebrig.

Das Kalksalz bildet matte seidenglänzende Nadeln.

Das Natronsalz bildet eine verworrene Krystallmasse.

Das Silbersalz scheidet sich aus der kochenden gesättigten Lösung in runden Krystallgruppen aus.

Pyrotartronitranilsäure, Formel: $C_{22}H_{12}N_2O_{10}$ $= \left.\begin{matrix} NH.[C_{12}(H_4.NO_4)](C_{10}H_6O_4)'' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ (Arppe), bildet sich, wenn in eine kochende Lösung von kohlensaurem Natron Pyrotartronitranil eingetragen wird. Aus der gelben Lösung scheidet sich diese Säure bei Zusatz von Salpetersäure in gelblichen Flocken aus, die in kochendem Wasser schwer, in Weingeist und Aether leicht löslich sind. Sie krystallisirt in rhombischen Tafeln, schmilzt etwas über 150° C. und ist eine schwache Säure, deren Salze theils sehr unbeständig, theils nicht krystallisirbar sind.

Suberanilsäure.

Suberanilidsäure, Anilosuberaminsäure.

Formel: $C_{28}H_{19}NO_6 = \left.\begin{matrix} NH.(C_{12}H_5)(C_{16}H_{12}O_4)'' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ (Laurent, Gerhardt).

Sie entsteht durch Einwirkung der Wärme auf saures korksaures Anilin, wobei 2 Aeq. Wasser austreten. Die alkoholische Lösung, aus welcher durch Wasser das Suberanilid (S. 1092) ausgefällt worden ist, wird zur Verjagung des Alkohols verdampft; dabei scheidet sich ein bräunliches Oel ab, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Man löst darauf die Krystalle in siedendem Ammoniak, wobei noch etwas Suberanilid zurückbleibt und fällt die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure.

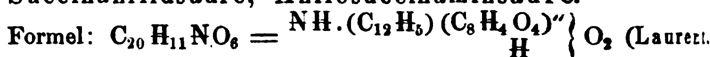
Die Suberanilsäure bildet in diesem Zustande krystallinische Blättchen ohne bestimmte Form, ist unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser, reagirt sauer. Aether löst sie auf, und setzt sie beim freiwilligen Verdampfen als kleine Prismen ab, welche unter dem Mikroskope die Form von Lanzenspitzen zeigen. Sie schmilzt bei 128° C. und erstarrt beim Erkalten krystallinisch.

Bei der trockenen Destillation liefert die Suberanilsäure eine ölartige, beim Erkalten festwerdende Substanz, während eine beträchtliche Menge Kohle in der Retorte zurückbleibt. Durch Behandlung des krystallinischen Destillats mit wenig Aether wird Anilin entfernt, und es bleibt ein weisses Pulver, welches sich in kochendem Alkohol und Aether in beträchtlicher Menge löst und daraus krystallinisch absetzt. Die Krystalle, welche in Ammoniak und Kali unlöslich sind, geben beim Erhitzen mit Kalihydrat Anilin, und sind demnach wahrscheinlich Suberanil. — Beim Schmelzen mit Kalihydrat verwandelt sich die Suberanilsäure in korksaures Kali, während Anilin entweicht.

Die suberanilsauren Salze sind nur wenig untersucht. Das Ammoniaksalz krystallisirt in kleinen, in Wasser leicht löslichen Körnern. Das Barytsalz bildet einen weissen, in Wasser löslichen Niederschlag, und daraus in wolligen Flocken krystallisirend; das Bleisalz einen weissen, im Wasser unlöslichen, das Kalksalz einen weissen, in heissem Wasser löslichen Niederschlag; das Kupferoxydsalz ist eine hellblaue, das Silbersalz eine weisse, in Wasser unlösliche Verbindung, die sich im Lichte violett färbt.

Succinanilsäure.

Succinanilidsäure, Anilosuccinaminsäure.



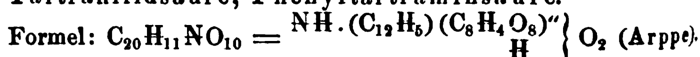
Formel: $C_{20}H_{11}NO_6 = \left.\begin{matrix} NH.(C_{12}H_5)(C_8H_4O_4)'' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ (Laurent. Gerhardt).

Wird Succinanil mit verdünntem Ammoniak und Alkohol bis zur Entfernung des letzteren im Sieden erhalten, so nimmt dasselbe 2 Aeq. Wasser auf, und bildet succinanilsaures Ammoniak. Die siedende Lösung des Salzes mit verdünnter Salpetersäure versetzt, liefert beim Erkalten Succinanilsäure in glänzenden Blättchen, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Sie ist in kaltem Wasser sehr wenig, in siedendem dagegen, wie auch in Alkohol und Aether, leicht löslich. Sie röthet Lackmus, schmilzt bei 157° C. und gesteht beim Erkalten zu einer strahligen Masse. — Beim stärkeren Erhitzen verwandelt sie sich unter Ausscheidung von 2 Aeq. Wasser in Succinanil, welches sublimirt. Durch Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt sich Anilin, während bernsteinsaures Kali zurückbleibt.

Die succinanilsauren Salze sind wenig untersucht. Das Ammoniaksalz ist ziemlich leicht in Wasser löslich und schiesst in verwirrten Krystallen an; die Lösung desselben wird nicht von Chlorcalcium, von Chlorbarium kaum gefällt. — Das Kupferoxydsalz bildet einen hellblauen, das Silbersalz einen weissen, im Wasser unlöslichen Niederschlag.

Tartranilsäure.

Tartranilidsäure, Phenyltartraminsäure.



Formel: $C_{20}H_{11}NO_{10} = \left.\begin{matrix} NH.(C_{12}H_5)(C_8H_4O_8)'' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ (Arppe).

Diese Säure bildet sich aus dem Tartranil durch Einwirkung von concentrirtem Ammoniak.

Zur Darstellung kocht man Tartranil kurze Zeit mit Ammoniak und entfernt einen Ueberschuss des letzteren durch Verdunsten; das so erhaltene tartranilsaure Ammoniak wird mit Barytwasser zersetzt und der entstandene Niederschlag gut ausgewaschen und durch Schwefelsäure zerlegt. Aus dem Filtrat scheiden sich bei gehöriger Concentration Krystallwarzen von Tartranilsäure ab, die durch Wiederauflösen und Reinigen mittelst Thierkohle in glänzenden farblosen Blättern erhalten wird. Diese Säure schmilzt bei 180° C. und zersetzt sich dabei theilweise, sie ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht, in Aether schwer löslich.

Tartranilsaures Ammoniak ist sehr leicht löslich, efflorescirend und giebt gelöst mit Eisenchlorid einen gelben Niederschlag, mit Kalkwasser, Chlorcalcium und Chlorbarium keine Fällung, mit Barytwasser einen reichlichen, in Salmiak löslichen Niederschlag.

Tartranilsaurer Baryt ist in kochendem Wasser in beträchtlicher Menge löslich und schiesst in glänzenden Krystallflittern an, welche $BaO, C_{20}H_{10}NO_9$ enthalten.

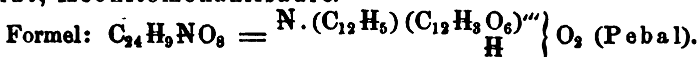
Tartranilsaures Silberoxyd ist etwas löslich.

b. Quartäre Ammoniumoxydhydrate.

α. Vertretung von 4 Aeq. Wasserstoff durch ein einatomiges elektropositives und ein dreiatomiges elektronegatives Radical.

Aconitanilsäure.

Phenylaconitaminsäure, Phenylaconitylammoniumoxyd-ıydrat, Aconitomonanilsäure.



Formel: $C_{24}H_9NO_8 = \left.\begin{matrix} N.(C_{12}H_5)(C_{12}H_3O_6)''' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ (Pebal).

Diese Säure entsteht durch eine merkwürdige Umbildung aus der ˀitranilsäure.

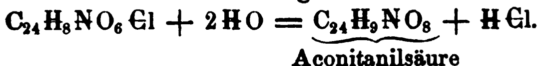
Behandelt man nämlich trockene gepulverte Citranilsäure mit ˀ Aeq. Phosphorperchlorid, so bildet sich unter heftiger Entwickelung ·on Chlorwasserstoffsäure eine gelbe Flüssigkeit, die sich mit Wasser ınter Bildung von Phosphorsäure und Chlorwasserstoffsäure und eines n Wasser schwer löslichen Körpers, der Aconitanilsäure, zersetzt.

Das Product der Einwirkung von Phosphorchlorid verhält sich lemnach wie das Chlorid des Radicals der Aconitanilsäure und mag ıach folgendem Schema entstanden sein:



$$\underbrace{C_{24}H_{11}NO_{10}}_{\text{Citranilsäure}} + 2PCl_5 = \underbrace{C_{24}H_8NO_6Cl}_{\text{Chlorid des Radicals der Aconitanilsäure}} + 2PO_2Cl_3 + 3HCl.$$

Daraus entsteht durch Einwirkung von Wasser:



$$C_{24}H_8NO_6Cl + 2HO = \underbrace{C_{24}H_9NO_8}_{\text{Aconitanilsäure}} + HCl.$$

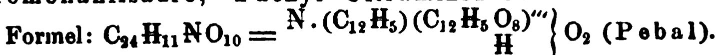
Durch directe Einwirkung von Anilin auf Aconitsäure konnte diese ˀäure nicht erhalten werden.

Die Aconitanilsäure lässt sich aus Wasser oder verdünntem Alko-ol umkrystallisiren, aber es gelingt nicht, sie vollkommen farblos zu rhalten.

In verdünntem Ammoniak löst sie sich mit Purpurfarbe und wird urch salpetersaures Silber in rosenrothen Flocken gefällt. Das ge-rocknete Silbersalz ist ein rothbraunes Pulver und hat die Formel $gO.C_{24}H_8NO_7$. Diese Säure ist demnach einbasisch.

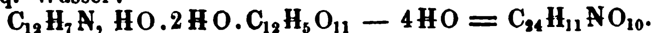
Citranilsäure.

Citranilidsäure, Phenylcitrylammoniumoxydhydrat, ˀitromonanilsäure, Phenyl-Citraminsäure.



Formel: $C_{24}H_{11}NO_{10} = \left.\begin{matrix} N.(C_{12}H_5)(C_{12}H_5O_8)''' \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ (Pebal).

Die Citranilsäure bildet sich beim Erhitzen des einbasischen ci-ronensauren Anilins; sie ist einbasisch-citronensaures Anilin minus ˀ Aeq. Wasser:



$$C_{12}H_7N, HO.2HO.C_{12}H_5O_{11} - 4HO = C_{24}H_{11}NO_{10}.$$

Zur Darstellung schmilzt man dieses Salz bei 140° bis 150° C. so

lange, als sich Wasserdämpfe entwickeln, wobei der Rückstand zum Theil noch während des Erhitzens zu einer Krystallmasse erstarrt. Diese Masse löst sich leicht in Wasser, wenn man sorgfältig die Anwendung von überschüssigem Anilin vermieden hat, und liefert dann beim freiwilligen Verdunsten entweder Krystallkörner, oder aus kleinen Prismen bestehende Krystallwarzen. Durch Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren lässt sich die Citranilsäure reinigen. Sie löst sich leicht in Alkohol. Die Lösung reagirt sauer.

Citranilsaures Anilin, $C_{12}H_7N, HO . C_{24}H_{10}NO_9$, wird durch Sättigen der Säure mit Anilin erhalten. Es bildet kugelförmige Drusen, die in Alkohol sehr löslich sind.

Citranilsaures Silberoxyd, $AgO . C_{24}H_{10}NO_9$, wird erhalten, indem man eine alkoholische Lösung der Säure mit Ammoniak und diese Flüssigkeit mit einer wässerigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mischt. Es bildet sich ein weisser Niederschlag und die abfiltrirte Flüssigkeit setzt nach einiger Zeit noch mehr von dieser Verbindung in krystallinischen Kügelchen ab.

Fällt man eine wässerige Lösung von citranilsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd, so bildet sich ein weisser käsiger Niederschlag eines Silbersalzes von der Formel $2 AgO . C_{24}H_{11}NO_{..}$. Die Constitution dieser Verbindung ist zweifelhaft. Durch Säuren scheidet sich aus diesem Silbersalze wieder die Citranilsäure aus.

Lässt man Phosphorperchlorid auf gepulverte Citranilsäure einwirken, so entwickelt sich mit ziemlicher Heftigkeit Chlorwasserstoffsäure und die Masse wird nach und nach flüssig. Das Product dieser Einwirkung ist Phosphoroxychlorid und das Chlorid des Radicals der Aconitanilsäure, welches sich mit Wasser in diese letztere Säure und Chlorwasserstoffsäure zersetzt, aber bis jetzt noch nicht rein abgeschieden werden konnte.

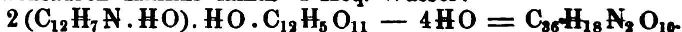
Citrobianilsäure.

Citrobianilidsäure, Phenyl-Citrobiaminsäure.

Formel: $C_{36}H_{18}N_2O_{10} = \left.\begin{matrix} NH_2.(C_{12}H_5)[N.(C_{12}H_5)(C_{12}H_5O_8)'''] \\ H \end{matrix}\right\} O_4$

(Pebal). Bildet sich beim Kochen des Citrobianils (s. d. o.) mit concentrirtem Ammoniak, oder wenn das Citranilid (Anilid der Citrobianilsäure) mit Ammoniak einer Temperatur von 165° C. ausgesetzt wird (s. o. Citranilid).

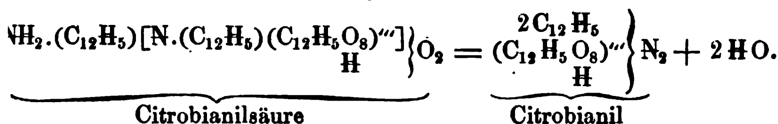
Die Citrobianilsäure enthält die Elemente des zweibasischen citronensauren Anilins minus 4 Aeq. Wasser:



$$2 (C_{12}H_7N . HO) . HO . C_{12}H_5O_{11} - 4 HO = C_{36}H_{18}N_2O_{10}.$$

Setzt man zu der auf die eine oder die andere Weise gebildeten Lösung Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich die Citrobianilsäure als käsiger Niederschlag aus; ein anderer Theil setzt sich nach einiger Zeit aus der getrennten Flüssigkeit in kleinen Warzen ab. Aus Alkohol umkrystallisirt, erscheint sie in seidenglänzenden concentrisch gruppirten Nadeln. Sie löst sich leicht in Alkohol, wenig in Wasser. Die Lösung reagirt sauer. Sie schmilzt bei etwa 153° C. und wird unter Verlust von Wasser wieder zu Citrobianil.

Wird Citrobianilsäure in offenen Gefässen erhitzt, so zerfällt sie in Wasser und Citrobianil:



$$NH_2.(C_{12}H_5)[N.(C_{12}H_5)(C_{12}H_5O_8)''']\left.\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}2C_{12}H_5\\ (C_{12}H_5O_8)'''\\ H\end{matrix}\right\}N_2 + 2HO.$$

Citrobianilsäure — Citrobianil

Die Citrobianilsäure ist eine einbasische Säure.

Citrobianilsaures Anilin, $C_{12}H_7N, HO.C_{36}H_{17}N_2O_9$, krytallisirt in farblosen Schuppen, wenn man Citrobianilsäure mit Anilin ligerirt.

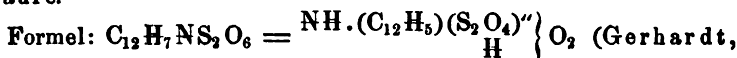
Erhitzt man Citrobianilsäure mit Anilin, so erhält man ein Anilid, welches aus Weingeist in büschelförmig gruppirten Nadeln krystalliirt und mit Citranilid identisch ist.

Citrobianilsaurer Baryt, $BaO.C_{36}H_{17}N_2O_9$, ist ein weisser, amorpher Niederschlag, den man durch Mischen einer Lösung von Chlorbarium mit einer wässerigen Lösung des neutralen citrobianilsauren Ammoniaks erhält.

Citrobianilsaures Silberoxyd, $AgO.C_{36}H_{17}N_2O_9$, ist ebenalls ein weisser Niederschlag.

Sulfanilsäure.

Sulfanilidsäure, Anilosulfaminsäure, Anilaminschwefelsäure.



Formel: $C_{12}H_7NS_2O_6 = \left.\begin{matrix}NH.(C_{12}H_5)(S_2O_4)''\\ H\end{matrix}\right\}O_2$ (Gerhardt, Hofmann).

Sie entsteht durch Behandlung des Cyananilins und der Anilide mit heisser Schwefelsäure (s. o. Cyananilin, Carbanilid, Sulfocarbanilid, Oxanilid, Oxaluranilid, Formanilid). Bei successiver Behandlung von Benzol mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff bildet sich diese Säure ebenfalls. Der Rückstand der Destillation des oxalsauren Anilins (ein Gemenge von Oxanilid und Formanilid) wird mit concentrirter Schwefelsäure zu einem Brei angerührt, und alsdann gelinde erhitzt, so lange sich noch Gase (Kohlensäure und Kohlenoxyd) entwickeln. Der Rückstand, in einer flachen Schale der feuchten Luft ausgesetzt, verwandelt sich bald in einen Krystallbrei, welcher mit kaltem Wasser gewaschen, und aus siedendem umkrystallisirt wird. — Die Säure bildet sich ebenfalls durch Einwirkung der Wärme auf schwefelsaures Anilin, wobei Wasser und Anilin entweicht:



$$\underbrace{2(C_{12}H_7N,HO).S_2O_6}_{\text{schwefels. Anilin}} = \underbrace{C_{12}H_7NS_2O_6}_{\text{Sulfanilsäure}} + \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin}} + 2HO,$$

doch ist diese Darstellung wenig vortheilhaft, weil die unteren Schichten sich leicht schwärzen, ehe die oberen angegriffen werden.

Nach Laurent lässt sich die Sulfanilsäure auch dadurch erhalten, dass man Sulfobenzolsäure zuerst mit Salpetersäure kocht und die so gebildete Nitrosulfobenzolsäure dann mit Schwefelammonium behandelt.

Die Sulfanilsäure bildet glänzende rhombische Tafeln, welche gross und wohl ausgebildet erhalten werden können, wenn man mit beträchtlichen Mengen arbeitet. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, noch weniger in Alkohol; siedendes Wasser löst sie leicht. Diese Lösung reagirt stark sauer und treibt die Kohlensäure aus den kohlensauren

Salzen aus; dieselbe wird von wässeriger Chromsäure braunroth gefärbt. Chlorwasser bewirkt eine carmoisinrothe Färbung, welche allmälig in Braunroth übergeht. — Beim Erhitzen entwickelt die Sulfanilsäure zuerst etwas Wasser, alsdann verkohlt sie, ohne vorher zu schmelzen, unter Entwickelung von schwefliger Säure und schwefligsaurem Anilin, welches als Oel übergeht und beim Erkalten strahlenförmig erstarrt. Mit Kalihydrat zusammengeschmolzen, entwickelt sie Anilin unter Bildung von schwefelsaurem Kali. — Eine selbst verdünnte Lösung der Säure giebt auf Zusatz von Brom einen weissen käsigen Niederschlag, der in Kali unlöslich ist. — Salpetersäure greift sie in der Kälte nicht an; beim Erhitzen löst sie dieselbe unter stürmischer Entwickelung von salpetriger Säure zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, welche beim Stehen eine harzartige Masse absetzt.

Sulfanilsaures Ammoniumoxyd, $NH_4O . C_{12}H_6NS_2O_5$, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten einer ammoniakalischen Sulfanilsäurelösung in dünnen glänzenden vierseitigen Tafeln.

Sulfanilsaurer Baryt, durch Auflösen von kohlensaurem Baryt in Sulfanilsäure erhalten, schiesst in vierseitigen Prismen an.

Sulfanilsaures Kupferoxyd, $CuO . C_{12}H_6NS_2O_5 + 2aq.$, kann durch Auflösen von Kupferoxydhydrat in der wässerigen Säure dargestellt werden, und krystallisirt beim Verdampfen in kurzen glänzenden Prismen von dunkelgrüner, beinahe schwarzer Farbe. Das Krystallwasser geht erst bei einer 100° C. übersteigenden Temperatur weg, wobei das Salz eine gelbe Farbe annimmt.

Sulfanilsaures Natron, $NaO . C_{12}H_6NS_2O_5$, durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Natron erhalten, krystallisirt in achteckigen Tafeln von beträchtlicher Grösse. Es ist löslich in Wasser und Alkohol (aus letzterem in prismatischen Krystallen anschiessend), unlöslich in Aether.

Sulfanilsaures Silberoxyd entsteht durch Behandlung von kohlensaurem Silberoxyd mit Sulfanilsäure, wobei sich ein Theil des Silbersalzes reducirt. Es bildet glänzende Blättchen.

Bisulfanilsäure.

Formel: $C_{12}H_7NS_4O_{12} = 2\,HO . C_{12}H_5NS_4O_{10}$ (Hofmann und Buckton).

Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Sulfanilsäure in der Wärme.

Gewöhnliche Schwefelsäure, selbst bis zum Sieden erhitzt, erzeugt diese Säure nicht.

Um die Bisulfanilsäure darzustellen, erhitzt man ein breiiges Gemisch feinpulverisirter Sulfanilsäure mit rauchender Schwefelsäure im Luftbade bis zu einer Temperatur, bei welcher schweflige Säure entwickelt wird (etwa 160° bis 170° C.), und erhält es bei dieser Temperatur, bis eine herausgenommene Probe am Glasstabe nicht mehr erstarrt oder sich in einer geringen Menge Wasser ohne Abscheidung eines weissen Körpers löst.

Um diesen Punkt zu erreichen, hat man das Gemisch gegen sieben Stunden lang zu erhitzen und erhält dann einen syrupartigen Rückstand, welcher sich in kaltem Wasser unter Abscheidung einer schwarzen krystallinischen fast unlöslichen Substanz löst.

Die saure Lösung wird mit kohlensaurem Baryt gesättigt und das

Ganze zur Trockne eingedampft, wobei noch mehr von der schwarzen Substanz abgeschieden wird. Die trockene Masse wird dann mit Wasser ausgezogen, von schwefelsaurem Baryt abfiltrirt und etwas eingedampft. Da in dieser Lösung immer eine geringe Menge Sulfanilsäure gegenwärtig ist, so entfernt man dieselbe nun am besten durch Zusatz von Alkohol, bis ein geringer Niederschlag, welcher hauptsächlich sulfanilsauren Baryt enthält, entsteht; man filtrirt dann und dampft das Filtrat weiter ein, wodurch man das reine bisulfanilsaure Barytsalz erhält. Man bereitet aus diesem das Bleisalz und scheidet mittelst Schwefelwasserstoff die Bisulfanilsäure ab. Sie besitzt einen scharfsauren Geschmack und krystallisirt nur schwierig, ist leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol und Aether, und wird aus concentrirten Lösungen durch Alkohol in weissen Körnern gefällt.

Bisulfanilsaurer Baryt: $2BaO.C_{12}H_5NS_4O_{10}$. Wird die Lösung dieses Salzes im Wasserbade eingedampft, so erhält man eine hornartige Substanz, welche beim Erkalten in allen Richtungen zerspringt. Wird das Austrocknen unter der Luftpumpe fortgesetzt, so erhält man eine aus mikroskopischen Krystallen bestehende, gewöhnlich schwachrosenrothgefärbte Masse, welche in Aether und Alkohol unlöslich ist.

Auf dem Platinblech erhitzt, schwärzt sich dieses Salz ohne zu brennen, und unterscheidet sich dadurch wesentlich vom sulfanilsauren Baryt, welcher mit leuchtender und russender Flamme brennt.

Wird die Erhitzung in einer Röhre vorgenommen, so entwickeln sich Dämpfe, welche sich zu schönen Krystallen (wahrscheinlich schwefligsaures Anilin) verdichten.

Bisulfanilsaurer Baryt wird von concentrirter Salpetersäure unter Abscheidung von schwefelsaurem Baryt zu einer gelben Flüssigkeit aufgelöst, welche beim Eindampfen Krystalle einer bittern Substanz abscheidet.

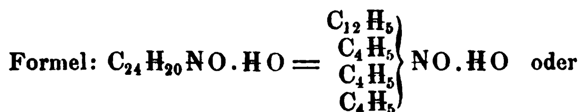
Bisulfanilsaures Silberoxyd, $2AgO.C_{12}H_5NS_4O_{10}$, wird erhalten durch Sättigung einer concentrirten Lösung von Bisulfanilsäure mit kohlensaurem Silberoxyd und Fällung der erhaltenen Lösung mittelst eines Gemisches gleicher Theile Alkohol und Aether.

Es bildet farblose krystallinische Körner oder, wenn durch allmäliges Abdampfen der Lösung erhalten, blättrige Kryställchen.

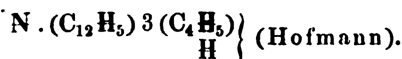
Mit Wasser gekocht, wird dieses Salz unter theilweiser Schwärzung zersetzt.

β. Vertretung von 4 Aeq. Wasserstoff durch vier einatomige elektropositive Radikale.

Triäthylphenylammoniumoxydhydrat.



Formel: $C_{24}H_{20}NO.HO = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} NO.HO$ oder



$N.(C_{12}H_5)\,3(C_4H_5) \left.\begin{matrix} \\ H \end{matrix}\right\}$ (Hofmann).

Man erhitzt eine Mischung von Jodäthyl mit Biäthylanilin in einer zugeschmolzenen Glasröhre im Wasserbade; die klare Flüssigkeit theilt sich allmälig in zwei Schichten, deren untere, zu einer Krystallmasse erstarrende, Triäthylphenylammoniumjodür ist.

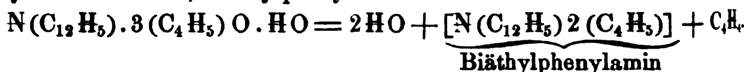
Durch Destillation trennt man das überschüssige Biäthylanilin oder Jodäthyl.

Das in der Retorte bleibende Jodür der neuen Base enthält gewöhnlich noch etwas jodwasserstoffsaures Biäthylanilin beigemengt, insofern das daraus durch Kali ausgeschiedene Oel selbst in vielem Wasser nicht völlig löslich ist. Durch Silberoxyd scheidet man beide Basen aus der Jodverbindung ab, und da das Biäthylanilin in Wasser unlöslich ist, bleibt dieses mit dem überschüssigen Siberoxyd und Jodsilber gemengt, während sich das Triäthylphenylammoniumoxydhydrat mit stark alkalischer Reaction und bitterm Geschmack in Wasser löst.

Mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und Oxalsäure bildet diese Base Salze, welche jedoch nicht sehr leicht krystallisirbar sind.

Das Platindoppelsalz, $C_{24}H_{20}NCl . PtCl_2$, wird aus der Lösung der chlorwasserstoffsauren Base durch Platinchlorid gefällt. Es ist ein blassgelber amorpher, in Wasser fast unlöslicher, in Alkohol und Aether ganz unlöslicher Niederschlag.

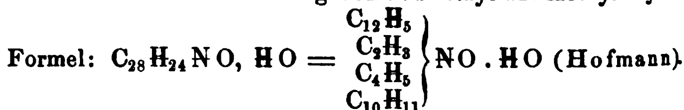
In der Wärme spaltet sich das Triäthylphenylammoniumoxydhydrat in Wasser, Biäthylphenylamin und ölbildendes Gas:



$$N(C_{12}H_5).3(C_4H_5)O.HO = 2HO + \underbrace{[N(C_{12}H_5)2(C_4H_5)]}_{\text{Biäthylphenylamin}} + C_4H_4.$$

Methyläthylamylphenylammoniumoxydhydrat.

Bildet sich durch Einwirkung von Jodmethyl auf Aethylamylanilin.



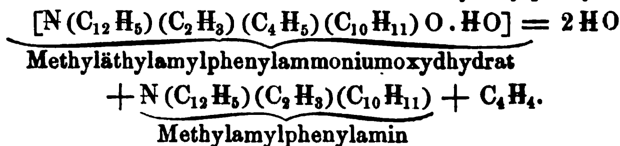
$$\text{Formel: } C_{28}H_{24}NO, HO = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_2H_3 \\ C_4H_5 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} NO . HO \text{ (Hofmann).}$$

Diese Verbindung erhält man auf ganz ähnliche Weise wie das Triäthylphenylammoniumoxydhydrat. Auch hier lässt sich das beigemengte Aethylamylanilin mit dem überschüssigen Silberoxyd und Jodsilber abscheiden, während die neue Base mit stark alkalischer Reaction sich in Wasser auflöst.

Das Platindoppelsalz, $C_{28}H_{24}NCl, PtCl_2$, ist ein hellgelber nicht krystallinischer Niederschlag.

Das Jodür ist in Wasser löslich und krystallisirbar.

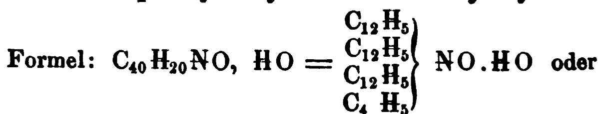
In der Wärme zerfällt das Methyläthylamylphenylammoniumoxydhydrat in Wasser, ölbildendes Gas und in Methylamylphenylamin:



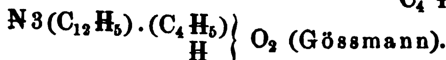
$$\underbrace{[N(C_{12}H_5)(C_2H_3)(C_4H_5)(C_{10}H_{11})O.HO]}_{\text{Methyläthylamylphenylammoniumoxydhydrat}} = 2HO$$

$$+ \underbrace{N(C_{12}H_5)(C_2H_3)(C_{10}H_{11})}_{\text{Methylamylphenylamin}} + C_4H_4.$$

Triphenyläthylammoniumoxydhydrat.



$$\text{Formel: } C_{40}H_{20}NO, HO = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{12}H_5 \\ C_{12}H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} NO.HO \text{ oder}$$



$$N3(C_{12}H_5).\left.\begin{matrix} (C_4H_5) \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \text{ (Gössmann).}$$

Behandelt man Triphenylamin (S. 1070) mit einem Ueberschuss von Jodäthyl, so bilden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, noch schneller bei 100°C. tafelförmige Krystalle, die nach einiger Zeit wieder verschwinden, indem sich schliesslich ein dunkelrothes Liquidum erzeugt, welches nach Entfernung des überschüssigen Jodäthyls und Behandlung mit Silberoxyd eine ölartige Salzbase, das Triphenyläthylammoniumoxydhydrat, liefert. Diese Base ist beständig, zeigt stark alkalische Reaction und besitzt einen bitteren Geschmack. Die wässerige Lösung sowohl als das chlorwasserstoffsaure Salz zeigt immer Dispersion und giebt mit Platinchlorid krystallinische Verbindungen.

Die Platinverbindung der chlorwasserstoffsauren Base fällt aus mässig concentrirten Lösungen als isabellgelber krystallinischer Niederschlag, aus dem Filtrat davon scheiden sich bei schneller Concentration gelbrothe Schüppchen aus, die beim Erhitzen mit wenig Wasser schmelzen; bei langsamem Verdunsten erhält man glasglänzende, ziegelrothe Krystalle, die bei 90°—100°C. matt werden und aus $C_{40}H_{20}NCl + PtCl_2$ bestehen. *H.*

Anilinammelin s. bei **Chlorcyananilid** unter **Anilin** (S. 1068).

Anilinharnstoff s. bei **Carbanilid** unter **Anilin** (S. 1087).

Anilinsäure, Anilsäure, Anilsalpetersäure, syn. mit **Nitrosalicylsäure**, s. d. unter **Salicylsäure**.

Anilobenzamid, Anilocarbamid u. s. w., s. **Benzanilid, Carbanilid** unter **Anilin**.

Anilocamphoraminsäure u. s. s., s. **Camphoranilsäure** unter **Anilin**.

Anilocamphorimid s. **Camphoranil** unter **Anilin** (S. 1068).

Anilocyansäure s. **Carbanil** unter **Anilin**.

Anilomelan s. bei **Chlorcyananilid** unter **Anilin**.

Anilotinsäure, Anilotsäure, Anilsäure, nennt Piria[1]) eine von ihm durch Einwirkung von Salpetersäure (von 20° bis 24° B.) auf Salicin erhaltene krystallisirbare Säure, welche, nach ihm, der Nitrosalicylsäure sehr ähnlich ist. Major[2]) nahm nach seinen Versuchen an, dass die Anilotinsäure mit der Nitrosalicylsäure identisch sei; nach Piria's[3]) neuester durch diese Angaben veranlasster Untersuchung haben beide Säuren gleiche Zusammensetzung, sind aber doch verschieden; die Anilotinsäure entsteht vorzugsweise bei Anwendung einer schwachen, mit Stickoxyd gesättigten und deshalb an Untersalpetersäure reichen Salpetersäure; sie weicht in manchen ihrer Eigenschaften von der Nitrosalicylsäure ab, und unterscheidet sich namentlich von derselben durch die ungleich geringere Löslichkeit in sie-

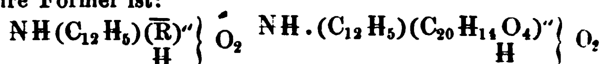
---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 65. — [2]) Das Laborator. d. Univers. Christiania 1854 S. 84. — [3]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854 S. 628.

dendem Wasser und dadurch, dass die aus der wässerigen Lösung krystalli-sirte Säure 3 Aeq. Krystallwasser enthält, und dass sie mit Kali u. Ammoniak weisse Salze bildet, und das anilotinsaure Silberoxyd unlöslich ist (s. Salicin und Salicylsäure). Fe.

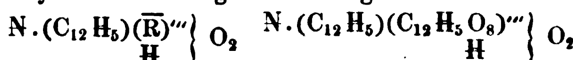
Anilsäure s. **Anilinsäure.**

Anilsäuren. Anilidsäuren, Anilaminsäuren. Die Verbindungen sind die Aminsäuren der Anilinreihe; sie enthalten die Elemente der sauren Anilinsalze minus Wasser. Die Anilidsäuren unterscheiden sich von den Aniliden in ihrer Constitution wesentlich, indem sie nicht mehr dem Ammoniaktypus, sondern dem Wassertypus angehören, und zwar lassen sie sich von dem hieher gehörenden Ammoniumoxydhydrat, $\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$, ableiten. Die Anilsäuren sind zum Theil tertiäre Ammoniumoxydhydrate; in diesen ist 1 Aeq. Wasserstoff durch Phenyl, 2 H sind durch ein zweiatomiges elektronegatives Radical vertreten, ihre Formel ist:



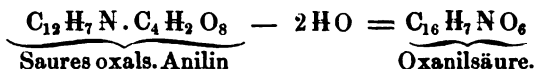
$$\left.\begin{matrix}NH(C_{12}H_5)(\overline{R})''\\H\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}NH.(C_{12}H_5)(C_{20}H_{14}O_4)''\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Camphoranilsäure.}}$$

Oder es sind quartäre Ammoniumoxydhydrate, welche statt 1 H neben Phenyl ein dreiatomiges elektronegatives Radical enthalten:

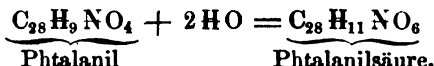


$$\left.\begin{matrix}N.(C_{12}H_5)(\overline{R})'''\\H\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}N.(C_{12}H_5)(C_{12}H_5O_8)'''\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Citranilsäure.}}$$

Die Anilsäuren entstehen vorzugsweise entweder unter Abscheidung von Wasser durch Erhitzen von sauren Anilinsalzen, oder von Anilin mit überschüssiger Säure; oder unter Aufnahme von Wasser aus den Anilen bei Einwirkung von wässerigem Ammoniak in der Wärme:



$$\underbrace{C_{12}H_7N.C_4H_2O_8}_{\text{Saures oxals. Anilin}} - 2HO = \underbrace{C_{16}H_7NO_6}_{\text{Oxanilsäure.}}$$



$$\underbrace{C_{28}H_9NO_4}_{\text{Phtalanil}} + 2HO = \underbrace{C_{28}H_{11}NO_6}_{\text{Phtalanilsäure.}}$$

Die Anilidsäuren sind meistens in Wasser löslich, doch nur in geringer Menge, wenigstens in der Kälte; sie fallen daher aus nicht zu verdünnten Salzlösungen auf Zusatz von Mineralsäuren nieder; in Alkohol und Aether sind sie meist leicht löslich. Sie sind einbasische Säuren und verbinden sich mit den Basen zum Theil zu krystallisirbaren Salzen. Durch Erhitzen zerfallen sie häufig in Anile (S. 1007) und Wasser, oder es bildet sich Anilin und wasserfreie Säure:



$$\underbrace{C_{32}H_{21}NO_6}_{\text{Camphoranilsäure}} = \underbrace{C_{20}H_{14}O_6}_{\text{Camphorsäureanhydrid}} + \underbrace{C_{12}H_7N}_{\text{Anilin.}}$$

Durch Erhitzen mit Alkalien werden sie meistens so zersetzt, dass Anilin und die betreffende organische Säure regenerirt wird. (Die einzelnen Anilsäuren s. unter Anilin, Abkömmlinge.) Fe.

Alphabetisches Register.

A.

Berichtigungen.

Seite	27	Zeile	26	von	oben	lies:	Wände statt Wärme.
»	31	»	20	»	»	»	bestätigt statt beseitigt.
»	112	»	24	»	»	»	(6 H Cl) statt (6 H).
»	746	»	22	»	»	»	2 Aeq. Ammelin statt 1 Aeq. Ammelin.
»	758	»	4	»	unten	»	3,735 statt 3,785.
»	1003	»	8	»	oben	»	S. 999 statt 1099.
»	1023	»	12	»	»	»	$C_{12}H_4Br_3N$ statt $C_{12}H_5BrN$.

